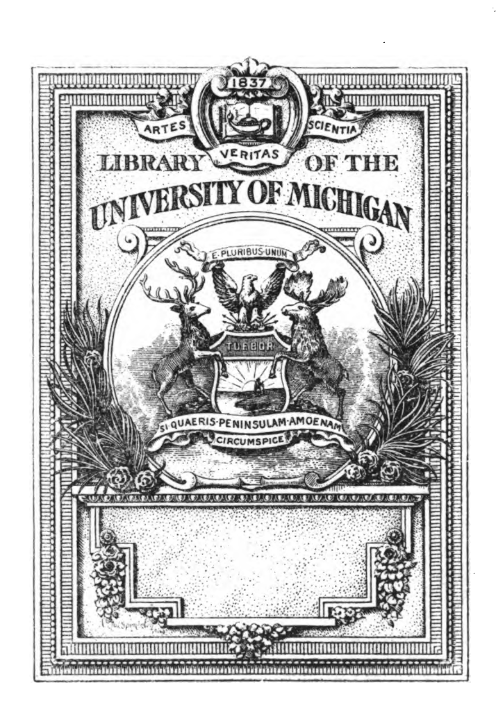



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1887.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, BOUSSINGAULT,
BERTHELOT, PASTEUR,
FRIEDEL, BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME X.

1887

1

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1887

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES SUR LES CHLORURES DE CHROME;

PAR M. A. RECOURA.

INTRODUCTION.

L'histoire des chlorures de chrome est particulièrement intéressante; aussi a-t-elle été l'objet de nombreux travaux dont les principaux sont dus à M. Peligot, à Möberg, à Lœwel [1]. Malheureusement, par suite des difficultés très grandes qui entourent leur préparation et à cause de l'existence d'états isomériques mal définis pour le sesquichlorure, l'histoire de ces corps présente encore de nombreuses lacunes et bien des faits inexpliqués.

Je me suis proposé de combler, autant que possible, cette lacune. Dans ce but, j'ai imaginé pour ces corps des procédés de préparation simples et commodes, qui permettent de les étudier à loisir.

En outre, j'ai appliqué à l'étude des états isomériques du sesquichlorure les méthodes thermochimiques, et, en

---

(1) PELIGOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XII, XIV, XVI. — LOEWEL, *Journal de Pharmacie*, 3e série, t. VII. — *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XL. — MOEBERG, *Journal für prakt. Chemie*, t. XXIX (1843).



les prenant pour guides, j'ai pu arriver à éclaircir cette question.

Ce travail a été exécuté au Collège de France, dans le laboratoire de M. Berthelot et d'après ses bienveillants conseils. Qu'il me soit permis de témoigner ici à ce maître illustre l'expression de ma profonde reconnaissance.

Ce travail comprend deux Parties bien distinctes :

Une première Partie préliminaire est consacrée au protochlorure de chrome. La seconde Partie, qui est la principale, est consacrée à l'étude du sesquichlorure de chrome, de ses états isomériques, de ses relations avec le protochlorure.

PREMIÈRE PARTIE.

PROTOCHLORURE DE CHROME.

Ces recherches ont principalement pour but l'étude du sesquichlorure de chrome. Je ne me suis occupé du protochlorure de chrome que dans ses relations avec le sesquichlorure. Dans ce but, j'ai dû préparer de grandes quantités de protochlorure. J'ai fait usage d'un ensemble de procédés que je crois utile de faire connaître, parce qu'ils simplifient la préparation et le maniement de ce corps si éminemment altérable. Cette première Partie est consacrée à la description de ces procédés.

Le protochlorure de chrome anhydre s'obtient, comme on sait, en réduisant à une température très élevée le sesquichlorure anhydre par l'hydrogène *bien exempt d'oxygène* (Peligot, Möberg, Moissan). Mais cette opération ne peut constituer une préparation courante du protochlorure, parce qu'elle est extrêmement délicate et qu'elle nécessite l'emploi du sesquichlorure anhydre,

corps d'une préparation longue et pénible et d'un prix élevé.

On obtient plus facilement le protochlorure hydraté en dissolution, en réduisant une dissolution de sesquichlorure hydraté par le zinc et l'acide chlorhydrique à l'abri de l'air (Debray, Lœwel). On obtient ainsi une dissolution de protochlorure de chrome mêlée à du chlorure de zinc. On ne peut songer, pour obtenir ce corps cristallisé, à employer les procédés ordinaires, évaporation, concentration, à cause de son *altérabilité instantanée et considérable à l'air*. Pourtant, en effectuant la réduction d'une dissolution très concentrée de sesquichlorure, on peut obtenir le protochlorure cristallisé (Moissan); car, quoique extrêmement soluble, il l'est moins que le sesquichlorure. En tout cas, le lavage et la dessiccation des cristaux exigent des précautions et des manipulations telles, que ce sont des opérations que l'on peut faire une fois pour établir la composition du corps, mais qui ne peuvent constituer une préparation pratique.

J'ai donc dû avoir recours à des procédés particuliers.

Préparation directe d'une dissolution de protochlorure de chrome au moyen du bichromate de potasse. — On obtient une dissolution de protochlorure de chrome, en réduisant par le zinc une solution acide de sesquichlorure, dissolution obtenue, comme on sait, par réduction d'un chromate. J'arrive au même résultat, en passant directement du bichromate de potasse au protochlorure de chrome, par l'action combinée du zinc et de l'acide chlorhydrique en excès. Comme cette réaction m'a paru ne réussir très bien qu'entre certaines limites, je la décrirai avec soin.

On introduit dans un matras de 3^{lit} de capacité 300^{gr} ou 400^{gr} de grenaille de zinc distillé, puis 50^{gr} de bichromate de potasse très finement pulvérisé, et l'on y verse un

mélange de 300cc d'acide chlorhydrique *pur* fumant avec 200cc d'eau. Au bout de quelques instants d'agitation, la réaction s'effectue si violemment que le liquide entre en ébullition. La liqueur devient verte, par suite de la formation passagère du sesquichlorure de chrome; puis, l'effervescence s'étant apaisée, la liqueur, qui était opaque, devient en quelques minutes transparente, parfaitement limpide et d'un bleu de ciel magnifique. La réaction est terminée. *On peut ainsi obtenir en sept ou huit minutes une dissolution de protochlorure de chrome en partant du bichromate de potasse.* Le dégagement de chaleur énorme qui accompagne cette réaction est une condition de sa rapidité; car, si l'on refroidit le mélange, la réaction est beaucoup plus longue; si, pour une raison quelconque (pulvérisation insuffisante du bichromate, par exemple), la réaction n'a pas pu s'étendre instantanément à toute la matière et qu'elle continue alors à s'effectuer à une température moins élevée, la transformation complète de la liqueur en protochlorure exige, dans ce cas, plusieurs heures.

Si l'on veut en préparer de grandes quantités, le même appareil peut reservir. Il suffit de transvaser dans un autre flacon la dissolution, en suivant les procédés ordinairement employés pour le maniement de ces liquides altérables à l'air (1). On arrive ainsi à préparer en quel-

(1) Ces procédés sont très simples. Toutes les manipulations doivent se faire dans une atmosphère de gaz inerte. Il faut avoir un appareil à acide carbonique de Deville de grandes dimensions. On dirige un jet d'acide carbonique dans le matras où s'effectue la réaction. La réaction terminée, on adapte au matras un bouchon portant deux tubes : le premier est droit et ne doit pas plonger dans le liquide; on le met en communication avec l'appareil à acide carbonique; le second, recourbé en forme de siphon, plonge jusqu'au fond du matras. Grâce à la pression développée par l'acide carbonique, on décante ainsi le protochlorure, que l'on reçoit dans un flacon préalablement rempli d'acide carbonique.

Dans les cas où la présence de l'acide carbonique est un inconvénient,

ques heures plusieurs litres de cette dissolution. Il est bon de la conserver en présence du zinc, pour détruire les effets de l'oxydation, s'il s'en produit. C'est une dissolution de protochlorure de chrome qui renferme du chlorure de potassium et du chlorure de zinc.

Usage de la dissolution brute du protochlorure. — J'ajouterai, en passant, que j'emploie cette dissolution brute, qui s'obtient si facilement, pour préparer des flacons laveurs destinés à dépouiller complètement les gaz inertes d'oxygène. Un seul laveur arrête *complètement toute trace* d'oxygène. En effet, un second laveur témoin, placé à la suite du premier, ne change pas de couleur, et l'on sait qu'une oxydation, même très faible, fait perdre au protochlorure sa limpidité et sa belle couleur bleue, en le transformant en une liqueur verte et opaque. D'ailleurs le même laveur peut servir très longtemps, si l'on y met un excès de zinc qui régénère constamment le protochlorure, en ayant soin toutefois de maintenir la liqueur acide. Mais les flacons laveurs pourvus de zinc ne doivent être employés que si l'on ne craint pas la présence de petites quantités d'hydrogène.

Préparation d'une dissolution concentrée et pure de protochlorure de chrome. — Cette liqueur est trop étendue pour qu'on puisse la faire cristalliser. Mais on la transforme facilement en une dissolution saturée de la façon suivante : On précipite le chrome à l'état d'acétate de protoxyde de chrome par une dissolution saturée d'acétate de soude (Peligot). L'acétate de protoxyde, très peu soluble dans l'eau, se dépose au fond du flacon sous la forme d'une poudre rouge. On décante le liquide surnageant et on lave une ou deux fois le précipité avec de l'eau

---

il faut remplacer l'appareil de Deville par un appareil à azote de M. Berthelot, au moyen duquel on obtient très facilement une production continue d'azote à froid.

saturée d'acide carbonique, et finalement on le redissout dans une quantité équivalente d'acide chlorhydrique fumant. On a ainsi une dissolution très concentrée de protochlorure de chrome, qui ne renferme comme impureté que de l'acide acétique.

Il va sans dire que toutes les décantations et les lavages doivent s'effectuer à l'abri de l'air, par des pressions d'acide carbonique, comme je l'ai indiqué précédemment.

Protochlorure de chrome cristallisé. — J'ai remarqué que *le protochlorure de chrome est à peu près complètement insoluble dans l'acide chlorhydrique.* J'ai utilisé cette propriété pour retirer le protochlorure de chrome de ses dissolutions. J'ajoute à la dissolution saturée obtenue précédemment une fois ou une fois et demie son volume d'acide chlorhydrique fumant, et je refroidis à 0°. J'obtiens, au bout de quelque temps, une abondante cristallisation de protochlorure de chrome en paillettes volumineuses. Le rendement est plus avantageux, et l'on précipite la presque totalité du chlorure si, au lieu d'employer l'acide dissous, on emploie l'acide gazeux; mais il faut alors avoir soin de se servir d'un appareil à acide chlorhydrique fonctionnant depuis une heure ou deux, de façon que le gaz ne soit pas souillé d'oxygène. On arrête le courant lorsque la liqueur mère est à peu près complètement décolorée. Si l'on poussait l'action plus loin, on obtiendrait un chlorhydrate de chlorure que je décrirai plus tard; on serait d'ailleurs averti de sa formation par le changement de couleur du précipité, qui de bleu deviendrait blanc.

On obtient ainsi un précipité bleu cristallin très fin.

Procédé spécial de dessiccation à l'abri de l'air par le kaolin et maniement du protochlorure solide. — Ce corps est si rapidement altérable à l'air, qu'à moins d'employer des appareils fort compliqués, on ne peut le séparer de la dissolution mère et le dessécher; aussi ai-je dû re-

noncer aux procédés ordinaires de dessiccation et employer une méthode spéciale. Pour éviter toute altération provenant de transvasements, je dessèche le chlorure dans les vases mêmes où je le produis. Pour cela, je le prépare dans des tubes à essai de grand modèle; je tasse le précipité au fond du tube à l'aide d'une baguette de verre aplatie et je décante la liqueur mère qui surnage. Puis je comprime fortement au-dessus du précipité du kaolin dont je remplis le tube, que je ferme ensuite à la lampe ou que je bouche avec du mastic. Toutes ces opérations se font *sans aucune précaution spéciale,* car la petite quantité d'oxygène que l'on peut introduire ainsi est absorbée immédiatement par le reste de la liqueur mère qui imprègne les cristaux. Cette liqueur ne tarde pas à être absorbée complètement par le kaolin. En général, au bout de vingt-quatre heures, la dessiccation est complète; on en juge d'ailleurs facilement : le précipité imprégné d'eau mère est bleu foncé, le précipité sec est bleu très clair. Le précipité pulvérulent obtenu par l'acide chlorhydrique gazeux se prête mieux à ce mode de dessiccation que les cristaux en paillettes obtenus au moyen de l'acide dissous. J'ajouterai que, si l'on ne refroidit pas brusquement le mélange de chlorure et d'acide dissous, on obtient alors, par une cristallisation lente, des cristaux très volumineux, mais qui ne pourraient être desséchés par ce procédé spécial.

Il devient alors très facile de manier le protochlorure de chrome. Ces tubes, s'ils sont bien fermés, se conservent inaltérés indéfiniment. Si l'on veut s'en servir, on détermine, au-dessous de la surface de séparation du kaolin et du chlorure, une fente circulaire dans le tube à essai, à l'aide d'une pointe chauffée; puis on introduit le tube dans un flacon plein d'acide carbonique ou dans l'appareil où l'on veut placer le chlorure, et, par une légère pression contre les parois, on détache la partie infé-

rieure du tube à essai qui renferme le chlorure. Celui-ci se trouve ainsi séparé du kaolin sans avoir subi la moindre oxydation.

Ce procédé de dessiccation à l'abri de l'air est d'ailleurs d'un emploi général et peut s'appliquer à toutes les substances altérables à l'air, pourvu qu'elles ne soient pas en cristaux très volumineux. J'en ai vérifié l'efficacité sur des substances bien déterminées, et j'ai reconnu que le kaolin devait être préféré à d'autres matières, telles que le plâtre, capables d'absorber l'eau. Ce procédé présente différents avantages : il ne nécessite aucun appareil spécial, la dessiccation s'effectue spontanément à la température ordinaire, et enfin, et c'est là le principal avantage, le produit n'a à subir aucun transvasement entre le moment où on le produit et le moment quelconque où on l'utilise.

Cet ensemble de procédés simplifie, je crois, beaucoup la préparation et le maniement du protochlorure de chrome. Le principal avantage consiste en ce que, grâce au procédé de dessiccation que j'emploie, ce sont les dissolutions seules que l'on a à préserver du contact de l'air, et l'on peut alors se contenter d'une préservation grossière et approximative, car l'oxydation partielle des dissolutions est sans influence sur la pureté du produit cristallisé, grâce à la solubilité des produits d'oxydation, qui est bien supérieure à celle des protosels. L'usage d'une atmosphère absolument exempte d'oxygène, telle que celle qu'exigeraient les produits cristallisés, amènerait de grandes complications.

C'est grâce à cette circonstance que la préparation du protochlorure de chrome devient presque aussi simple que celle de beaucoup de substances d'un usage courant.

Composition du protochlorure hydraté. — J'ai pu ainsi préparer en peu de temps de très grandes quantités

de protochlorure cristallisé. Le protochlorure précipité par l'acide gazeux est une poudre cristalline bleu clair. Les paillettes obtenues au moyen de l'acide dissous, étant plus volumineuses, sont d'un bleu plus foncé. L'analyse m'a montré que leur composition était la même. On obtient ainsi l'hydrate

$$Cr\,Cl,\ 4\,HO.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cr.	26,57	26,86
Cl.	35,42	36,29
HO.	38,01	36,85
	100,00	100,00

M. Moissan a obtenu par la cristallisation spontanée d'une dissolution sursaturée un autre hydrate

$$Cr\,Cl,\ 6\,HO.$$

Chlorhydrate de protochlorure de chrome. — Je signale en passant un composé que j'ai mentionné précédemment et qui prend naissance dans la préparation du protochlorure de chrome.

Quand, dans une dissolution concentrée et refroidie à 0° de protochlorure de chrome, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec et dépouillé d'oxygène, on précipite, comme je l'ai montré, le protochlorure cristallisé. Comme celui-ci est à peu près insoluble dans l'acide chlorhydrique, on arrive ainsi à décolorer presque complètement la liqueur bleue. Si l'on prolonge le courant de gaz, celui-ci continue à s'absorber; puis, quand la liqueur est près d'être saturée, on voit tout à coup le précipité bleu déjà formé changer de couleur et devenir en quelques instants blanc bleuâtre. A partir de ce moment, le courant n'amène plus aucune modification.

Le composé ainsi formé est une poudre très fine d'un

blanc légèrement bleuâtre. A 0°, en présence de la liqueur mère saturée d'acide chlorhydrique, il est stable. Mais, si on le laisse revenir à la température ordinaire, il se décompose lentement au sein de la dissolution, en dégageant des bulles de gaz chlorhydrique et reprenant sa couleur bleue. C'est un chlorhydrate de protochlorure de chrome.

Son analyse a présenté quelques difficultés; car, outre qu'il se dissocie constamment en perdant de l'acide chlorhydrique, il est aussi altérable que le protochlorure lui-même, et ne peut par conséquent être mis en contact, même un seul instant, avec une atmosphère ne renfermant même que des traces d'oxygène, sans s'oxyder immédiatement. Je ne pouvais employer ici, et je l'ai constaté, le procédé de dessiccation que j'emploie pour le protochlorure, à cause de la dissociation partielle qui se produit même sous le kaolin.

Pour arriver à le sécher et à le peser, j'ai opéré de la façon suivante. Je l'ai complètement débarrassé de l'eau mère, en le lavant sur un petit entonnoir cylindrique avec de la benzine purgée d'air; puis, sans que le composé ait jamais le contact de l'air, et il suffit pour cela de le maintenir couvert de benzine, j'ai mis le couvercle de cet entonnoir en communication avec un appareil à acide chlorhydrique, en produisant une légère aspiration pour faciliter le passage du gaz au travers du précipité. Grâce à la volatilité de la benzine, le composé a pu être ainsi bien desséché dans un courant d'acide chlorhydrique sans dissociation. (J'ai constaté qu'il avait la même richesse en acide chlorhydrique que le composé simplement lavé avec la benzine et non desséché.)

J'ajouterai qu'il faut ici un acide chlorhydrique *absolument* dépouillé d'oxygène, et que le procédé que j'emploie dans la préparation du protochlorure, et qui consiste à se servir d'un appareil fonctionnant depuis une heure ou deux, est ici insuffisant; j'ai dû faire traverser au gaz

chlorhydrique une longue colonne de tournure de cuivre chauffée

L'analyse de ce produit a donné la composition suivante :

$$HCl\,3\,(CrCl)\,13\,HO.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cl...............	41,98	41,89
H de HCl calculé.	0,29	0,29
Cr...............	22,83	23,26
HO par différence.	34,94	34,56
	100,04	100,00

Ce composé rentre dans la catégorie déjà nombreuse des chlorhydrates de chlorure. M. Berthelot a montré, comme on sait, que la fixation de l'acide chlorhydrique par les chlorures est un phénomène général et a indiqué les conditions thermochimiques de sa réalisation (*Annales de Chimie et de Physique,* 5[e] série, t. XXIII, p. 85 et 94). M. Ditte a isolé un assez grand nombre de ces composés (*ibid.,* t. XXII, p. 551). J'aurai l'occasion de décrire des composés semblables formés par le sesquichlorure.

Protochlorure de chrome anhydre. — Le protochlorure anhydre a été obtenu pour la première fois simultanément par M. Peligot et par Möberg, en réduisant le sesquichlorure anhydre par l'hydrogène au rouge sombre. M. Moissan a donné à cette préparation assez délicate une forme plus simple « en choisissant comme réducteur un corps solide, le chlorhydrate d'ammoniaque, qui fournit avec facilité, par élévation de température, tout l'hydrogène nécessaire à la réduction ».

Néanmoins, pouvant obtenir le protochlorure de chrome hydraté cristallisé très facilement, j'ai pensé que j'aurais peut-être avantage à préparer le protochlorure anhydre par simple déshydratation du protochlorure hy-

draté. Dans ce but, j'ai chauffé le protochlorure hydraté dans un courant d'azote. L'opération est délicate. Il faut chauffer avec précaution; on voit le chlorure perdre peu à peu sa couleur bleue et devenir blanc : on peut alors chauffer jusqu'à 250°. Il faut éviter de dépasser cette température en présence de la vapeur d'eau, sous peine de voir le protochlorure verdir par oxydation aux dépens de l'oxygène de l'eau.

On obtient ainsi une masse blanche caverneuse, qui se dissout dans l'eau avec un dégagement de chaleur considérable, en donnant une dissolution bleue. Si l'opération n'a pas été bien conduite, il peut y avoir un léger résidu insoluble de sesquioxyde de chrome. L'analyse de ce produit m'a donné la composition du protochlorure de chrome :

	Trouvé.	Calculé.
Cr............	43,08	42,54
Cl............	56,66	57,46
	99,74	100,00

Quoi qu'il en soit, je ne recommande pas ce procédé de préparation, qui exige beaucoup de précautions, et la dépense d'un volume considérable d'azote. J'ai tenu simplement à le signaler ici comme un nouveau mode de production du protochlorure anhydre.

J'ai préparé le protochlorure anhydre dans le but de mesurer sa chaleur de dissolution dans l'eau. Cette donnée m'était en effet nécessaire pour établir la chaleur de transformation du protochlorure en sesquichlorure dont je parlerai plus loin.

Mesure de la chaleur de dissolution du protochlorure anhydre. — Cette opération doit s'effectuer, bien entendu, à l'abri de l'air. Aussi ai-je dû me servir d'une fiole calorimétrique en verre fermée et opérer la dissolution dans un courant d'azote. Cette opération assez délicate a été

accompagnée de toutes les précautions et corrections indiquées (BERTHELOT, *Essai de Mécanique chimique*).

J'ai trouvé, comme moyenne de plusieurs déterminations suffisamment concordantes,

$$\text{CrCl solide} + \text{Aq} = \text{CrCl dissous} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +9^{\text{cal}},3$$

J'ajouterai, à titre de renseignement et sans insister autrement sur les difficultés pratiques de ces sortes d'expériences, ce qui serait sans intérêt, que j'ai déterminé de même la chaleur de dissolution du chlorure hydraté à $4^{\text{éq}}$ d'eau. J'ai trouvé comme moyenne

$$\text{CrCl}, 4\text{HO cristallisé} + \text{Aq} = \text{CrCl dissous} \ldots\ldots \quad +1^{\text{cal}},0$$

Comme conséquence, on peut en déduire la chaleur de combinaison du protochlorure anhydre avec l'eau

$$\text{CrCl anhydre} + 4\text{HO liquide} = \text{CrCl}, 4\text{HO cristallisé} \ldots \quad +8,3$$
$$\text{CrCl anhydre} + 4\text{HO solide} = \text{CrCl}, 4\text{HO cristallisé} \ldots \quad +5,4$$

Propriétés du protochlorure de chrome. — La propriété la plus remarquable du protochlorure de chrome, propriété qu'il partage du reste, mais à un degré différent, avec les autres protosels de chrome, c'est sa tendance considérable à passer à un degré supérieur de chloruration ou d'oxydation, c'est l'énergie et la rapidité vraiment extraordinaire et peut-être unique avec lesquelles il fixe l'oxygène ; c'est à cette circonstance que sont dues les difficultés qui entourent sa préparation.

Néanmoins, à l'état anhydre, il est stable dans l'air sec. Pourtant j'ai remarqué que, mis en présence de l'air, il perd instantanément sa couleur parfaitement blanche, pour revêtir une teinte légèrement jaune dont je n'ai pas déterminé l'origine.

L'hydrate CrCl, 4HO est infiniment plus altérable. Exposé à l'air, il absorbe *instantanément* l'oxygène en devenant noir verdâtre et tombant en déliquescence.

Aussi toute fausse manœuvre effectuée dans le maniement de ce corps, si rapide qu'elle ait été, est irréparable. M. Peligot a démontré, et j'ai eu occasion de le vérifier indirectement par une autre méthode, que dans ces circonstances $2^{éq}$ de protochlorure Cr Cl fixent $1^{éq}$ d'oxygène ($O = 8$), de façon à former l'oxychlorure $Cr^2 Cl^2 O$, qui est cette masse verte déliquescente dont j'ai parlé. Cette combinaison, qui s'effectue instantanément, est accompagnée d'un dégagement de chaleur tel, qu'il est impossible de toucher le produit.

J'ai pensé qu'il serait intéressant de mesurer ce dégagement de chaleur, pour avoir la mesure du pouvoir réducteur de ce corps. Cette donnée m'était d'ailleurs nécessaire pour étudier la transformation du protochlorure en sesquichlorure.

Pour oxyder le protochlorure de chrome, j'ai employé l'oxygène libre. La solution de protochlorure ($2^{éq} = 10^{lit}$) était contenue dans une fiole calorimétrique en verre fermée; l'oxygène renfermé dans un gazomètre était amené par un tube plongeant dans la dissolution. Le poids de l'oxygène fixé était déterminé par l'augmentation du poids de la fiole. Les corrections de refroidissement ont été effectuées suivant la méthode Regnault et Pfaundler.

J'ai trouvé ainsi, comme moyenne de nombreuses expériences,

$$Cr^2Cl^2 \text{ dissous} + O \text{ gaz} = Cr^2Cl^2O \text{ dissous} \ldots\ldots \quad +50^{cal},4$$

J'avais préalablement vérifié, en faisant deux expériences consécutives sur la même liqueur, l'une au début, l'autre au voisinage de la saturation, que la quantité de chaleur dégagée était proportionnelle au poids de l'oxygène dissous.

Ainsi la fixation d'un équivalent d'oxygène par le protochlorure de chrome dissous est accompagnée d'un déga-

gement de chaleur de $50^{cal},4$. Ce nombre considérable suffit à expliquer l'altérabilité si grande de ce produit et ses propriétés réductrices si énergiques. Peu de corps simples fixent l'oxygène avec une énergie aussi considérable que ce composé. Le protochlorure de chrome fait preuve, en cette circonstance, d'une activité de combinaison comparable à celle d'un corps simple. Aussi ne serat-il pas sans intérêt d'étudier les combinaisons qu'il peut former avec d'autres éléments. Ayant à ma disposition des procédés simples de préparation, je compte poursuivre cette étude.

Mais, dans le présent travail, il n'est question du protochlorure que dans ses relations avec le sesquichlorure. J'ai tenu à exposer tout d'abord ces quelques faits pour pouvoir aborder maintenant sans interruption l'étude du sesquichlorure.

DEUXIÈME PARTIE.

SESQUICHLORURE DE CHROME.

INTRODUCTION.

Cette seconde Partie, qui est la principale, est consacrée à l'étude du sesquichlorure de chrome, de ses états isomériques, de ses relations avec le protochlorure.

Une certaine confusion règne dans l'histoire du sesquichlorure de chrome; elle provient de l'existence d'états isomériques mal définis de ce chlorure. On n'a pas pu caractériser ces isomères d'une façon nette, parce qu'on n'a pu les obtenir à l'état solide et que, leurs dissolutions se transformant les unes dans les autres sous différentes influences, on est conduit à des confusions continuelles.

J'ai pensé que les méthodes thermochimiques permet-

traient d'apporter de l'ordre dans cette confusion, en donnant des renseignements précis sur l'état des dissolutions et leur constitution.

En effet, grâce à elles, j'ai pu étudier méthodiquement la dissolution du sesquichlorure, ses transformations, les circonstances et les lois de ces transformations, et faire rentrer ainsi dans un même cadre les phénomènes divers, sans lien, souvent contradictoires en apparence, épars dans les Mémoires de différents chimistes; j'ai pu en découvrir de nouveaux et donner l'explication de certaines particularités de cette curieuse dissolution.

J'expose mes recherches dans l'ordre suivant :

J'établis d'abord l'existence de deux états isomériques bien définis du sesquichlorure hydraté, le *chlorure vert* et le *chlorure gris*, et je donne pour obtenir ces composés cristallisés des procédés simples de préparation.

J'étudie leurs relations mutuelles et les lois de leur transformation l'un dans l'autre.

Je passe ensuite en revue des réactions de différente nature, qui donnent naissance à des dissolutions de sesquichlorure, et je fais voir qu'il faut rattacher toutes ces dissolutions, si différentes qu'elles soient en apparence, à ces deux types uniques, m'arrêtant tout particulièrement dans cette étude aux dissolutions de sesquichlorure qui proviennent du sesquichlorure anhydre et du protochlorure de chrome, à cause des propriétés curieuses qu'elles présentent.

J'étudie ensuite les relations de ces composés avec les autres sels de chrome, et j'établis à cette occasion la constitution de ce qu'on appelle les *sels verts de chrome*.

Enfin cette étude se termine par la mesure de la chaleur de formation du sesquichlorure à partir du protochlorure.

Dans le courant du travail, j'ai l'occasion de signaler à plusieurs reprises des faits nouveaux relatifs au ses-

quioxyde de chrome et particulièrement l'existence de variétés de sesquioxyde d'une capacité de saturation par les acides, différente de la capacité du sesquioxyde ordinaire.

CHAPITRE I.

SESQUICHLORURE DE CHROME HYDRATÉ VERT CRISTALLISÉ.

C'est le seul sesquichlorure de chrome hydraté que l'on ait isolé à l'état solide jusqu'à présent. On l'obtient en dissolution par la réduction des chromates ou de l'acide chromique en présence de l'acide chlorhydrique. On obtient ainsi des dissolutions vertes qui ne cristallisent que très difficilement, à la longue, à l'abri de l'air humide, à cause de la solubilité extrême du produit et des altérations que lui fait subir l'action de la chaleur.

M. Peligot a obtenu également des cristaux de sesquichlorure de chrome vert par l'évaporation dans le vide sec de la dissolution du sesquichlorure anhydre. (Ce sesquichlorure est obtenu, comme on sait, par l'action combinée du chlore et du charbon sur le sesquioxyde de chrome.)

Mais ce ne peuvent être là que des modes de production et non des procédés de préparation.

Récemment M. l'abbé Godefroy (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. C, p. 105) a obtenu, dans l'action du chlore sur le bichromate de potasse en présence de l'alcool, le sesquichlorure de chrome vert dissous dans des composés organiques qui l'abandonnent facilement à l'état cristallisé. On peut, par de nouvelles cristallisations, débarrasser ce produit des matières organiques qui l'imprègnent. Ce procédé, qui constitue un progrès énorme au point de vue de la facilité de la production, présente néanmoins l'inconvénient de nécessiter l'emploi d'un courant prolongé de chlore et des cristallisations qui sont une cause de perte sérieuse avec un

corps aussi soluble. [L'hydrate Cr^2Cl^3, 20HO, formé à basse température, fond dans son eau de cristallisation à la température ordinaire (Godefroy).]

Préparation du sesquichlorure de chrome vert cristallisé. — J'ai songé alors à employer un procédé semblable à celui qui m'a servi à préparer le protochlorure de chrome cristallisé, et qui consiste à précipiter le chlorure de sa dissolution par un courant d'acide chlorhydrique gazeux.

Il faut d'abord préparer une dissolution saturée de sesquichlorure par réduction d'un chromate. On ne peut employer le bichromate de potasse, car l'acide chlorhydrique gazeux précipiterait ensuite de la dissolution, non seulement le sesquichlorure, mais aussi du chlorure de potassium et même, comme je l'ai reconnu, un chlorure double de potassium et de chrome.

J'obtiens cette dissolution en faisant bouillir pendant plusieurs heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant l'acide chromique du commerce avec un grand excès d'acide chlorhydrique ordinaire (Moissan).

J'évapore ensuite cette dissolution jusqu'à l'amener à l'état sirupeux, et je coule ce sirop en plaques peu épaisses. Par refroidissement, surtout à l'abri de l'air humide, ces plaques se solidifient d'autant plus facilement que la liqueur évaporée contenait un plus grand excès d'acide chlorhydrique. (Nous en verrons plus loin la raison.)

J'obtiens ainsi des plaques vertes, amorphes, dures et cassantes, qui sont du sesquichlorure de chrome brut, contenant toutes les impuretés de l'acide chromique du commerce. Je puis ainsi préparer en fort peu de temps de très grandes quantités de cette matière verte, qui constitue la matière première de la préparation du sesquichlorure.

Avec cette matière première, on peut préparer sans

difficulté des dissolutions saturées de sesquichlorure. Il suffit alors, pour obtenir le chlorure cristallisé, de faire passer dans la dissolution maintenue froide un courant d'acide chlorhydrique gazeux. Le courant précipite de la dissolution saturée la moitié du chlorure dissous.

J'avais d'abord réuni toutes les phases de cette préparation en une seule, en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une solution saturée d'acide chromique, mais la transformation est très longue; elle exige un courant très prolongé d'acide chlorhydrique, et le sesquichlorure finalement obtenu est toujours imprégné d'acide chlorochromique.

Le chlorure précipité est desséché sur des plaques poreuses à l'abri de l'air humide, car il est très facilement déliquescent. Il est formé de petits cristaux vert émeraude qui peuvent être assez volumineux si le courant d'acide chlorhydrique est lent. Le composé desséché dans ces conditions renferme, d'après mes analyses, très sensiblement $13^{éq}$ d'eau de cristallisation.

J'ai décrit avec quelques détails la méthode que j'ai employée pour la préparation de ce composé, parce qu'elle constitue un procédé réellement pratique et rapide pour préparer couramment le sesquichlorure de chrome cristallisé.

Étude de la dissolution du sesquichlorure vert cristallisé. — Les renseignements fournis par les différents chimistes sur la dissolution du sesquichlorure sont contradictoires. En voici la raison : cette dissolution éprouve, comme je le montrerai, des modifications profondes sous différentes influences (temps, température, acidité de la liqueur, etc.) Or, à cause de la difficulté de se procurer le chlorure cristallisé, on s'est borné en général à étudier les dissolutions mères obtenues directement par réduction des chromates ou même dissolution du chlorure anhydre; or, suivant les circonstances qui ont accompagné la pré-

paration, les modifications éprouvées par ces dissolutions sont différentes et ont conduit les auteurs à émettre des opinions en apparence contradictoires sur un même sujet.

En partant du chlorure cristallisé, j'ai pu étudier méthodiquement cette dissolution si curieuse et suivre ses transformations, grâce aux indications si précises des méthodes calorimétriques.

Le sesquichlorure de chrome cristallisé est extrêmement soluble; comme je l'ai déjà dit, il existe un hydrate qui, à la température ordinaire, fond dans son eau de cristallisation.

J'ai mesuré sa chaleur de dissolution dans l'eau; j'ai trouvé :

Cr^2Cl^3, 13 HO vert cristallisé + 300 HO = Cr^2Cl^3 diss... — 0,4

Elle est donc négligeable.

Les dissolutions concentrées sont d'un vert noir absolument opaque. Les dissolutions étendues sont vert-émeraude. Elles donnent un spectre d'absorption qui est constitué par une seule bande verte occupant à peu près tout le vert spectral. Aussi la lumière d'une bougie observée au travers de cette dissolution est complètement verte. C'est là un caractère sur lequel les renseignements étaient bien contradictoires et qui est très important, car il permet de juger de l'altération des dissolutions.

Si en effet on abandonne une de ces dissolutions à elle-même, on la voit au bout de peu de temps changer de couleur, le vert devient plus sombre, et, au bout d'une dizaine de jours, la dissolution est devenue bleu violet. Déjà au bout d'un jour l'altération est sensible, et la flamme d'une bougie observée au travers de la dissolution est encore verte, mais elle est bordée de rouge; finalement elle est rouge pourpre. Dès le premier jour, on voit apparaître dans le spectre d'absorption une bande rouge, qui devient de plus en plus intense à mesure que la disso-

lution vieillit; de sorte que, finalement, le spectre d'absorption est constitué par une bande rouge intense et par une bande vert bleu.

Cette altération des dissolutions étendues, qui s'effectue en une dizaine de jours à la température ordinaire, peut être activée par la chaleur. Si en effet on chauffe cette dissolution verte au-dessus de 80°, elle devient vert sombre, dichroïque à la lumière artificielle, et reste telle tant qu'elle est chauffée; mais par refroidissement, si rapide que soit ce refroidissement, elle prend une couleur vert bleu, voisine de la couleur bleu violet des dissolutions vieillies, et qui correspond à un état voisin de celui de ces dissolutions, mais qui, dans les premiers jours au moins, ne lui est pas identique, ainsi que je le montrerai par les mesures calorimétriques.

Mais j'ai pu effectuer cette transformation des dissolutions vertes en dissolutions bleu violet instantanément et complètement d'une façon très simple. Il suffit de traiter une dissolution *verte* par une dissolution équivalente de soude ($3^{éq}$ NaO pour $1^{éq}$ Cr^2Cl^3). On précipite ainsi le sesquioxyde de chrome; on le redissout immédiatement par une quantité équivalente d'acide chlorhydrique ($3^{éq}$ HCl), et le chlorure ainsi régénéré est une dissolution *bleu violet*. Il est nécessaire de ne pas employer un excès de soude et de ne pas abandonner le précipité de sesquioxyde de chrome quelque temps avant de le redissoudre; car, sous l'influence de la soude, du temps, etc., l'oxyde de chrome subit, comme j'aurai l'occasion de le montrer, une transformation isomérique, et l'on régénérerait alors un chlorure d'une espèce différente, ou tout au moins partiellement transformé, ce qu'indiquerait la couleur de la liqueur, qui serait non pas bleu violet, mais vert bleu.

Ainsi donc, ces changements de couleur permettent de reconnaître que, sous différentes influences, la dissolution

du sesquichlorure vert subit une transformation. Mais où s'arrête cette transformation? Quand est-elle complète? Quelle est sa nature? C'est ce que ne peut indiquer ce caractère grossier et c'est ce qu'établissent d'une façon très nette les mesures calorimétriques.

Méthodes calorimétriques. — Pour caractériser une dissolution de sesquichlorure de chrome, j'emploie la réaction suivante :

$$Cr^2Cl^3 \text{ diss.} + 3NaO \text{ étend.} = 3NaCl \text{ diss.} + Cr^2O^3 \text{ précip.} + Q,$$

et aussi comme complément d'indication

$$Cr^2O^3 \text{ précipité} + 3HCl \text{ dissous} = Cr^2Cl^3 \text{ dissous} + Q'.$$

Ces deux réactions sont instantanées toutes les deux.

Dans la première, il n'y a pas lieu de craindre la précipitation d'oxychlorures, car la liqueur finale est toujours neutre.

Comme ces deux réactions calorimétriques sont les deux seules qui vont être utilisées dans tout le cours de ce travail, je vais ajouter quelques indications complémentaires. On sait (voir *Mécanique chimique,* t. I, p. 102) que la chaleur dégagée par une réaction dépend de la température à laquelle s'effectue cette réaction, et que, pour avoir des indications comparables, il faut toujours opérer à la même température. Or j'ai reconnu, par des expériences directes, que la chaleur dégagée par la seconde réaction, c'est-à-dire la chaleur de neutralisation de l'oxyde de chrome par l'acide chlorhydrique, ne varie que fort peu avec la température ou tout au moins de quantités du même ordre que les erreurs expérimentales. Quant à la chaleur dégagée par la première réaction, elle dépend de deux facteurs : 1° la chaleur de neutralisation du sesquioxyde de chrome, indépendante de la température; 2° la chaleur de neutralisation de la soude par l'acide chlorhydrique, qui varie beaucoup avec la température.

Mais l'étude de cette variation a été faite (Thomsen), et la chaleur de neutralisation de $1^{éq}$ de soude étendue par l'acide chlorhydrique étendu étant, à 10°, $+14^{cal},25$, est représentée à la température t par

$$NaO \text{ étendu} + HCl \text{ étendu} = 14,25 - 0,043 \times (t - 10).$$

Tous les nombres que je donnerai auront subi la correction de température et représenteront la chaleur dégagée à 10°.

Il y avait ici un intérêt particulier à avoir des nombres comparables, puisqu'il s'agit de comparer entre eux des états divers d'une même dissolution.

Titrage des dissolutions. — Il faut connaître rigoureusement le titre de la dissolution avant l'expérience calorimétrique, puisqu'il faut traiter cette dissolution par une quantité de soude qui doit être rigoureusement équivalente, sous peine de modifier profondément la réaction. Or on ne peut calculer exactement le titre de la dissolution d'après le poids de matière dissoute, à cause de la rapidité considérable avec laquelle le sesquichlorure cristallisé absorbe l'humidité. D'autre part, les dosages directs de chlore ou de chrome exigeraient un temps trop long, pendant lequel la dissolution s'altérerait.

J'ai donc dû avoir recours à des procédés de dosage volumétrique. J'ai employé la méthode alcalimétrique en prenant la phtaléine du phénol comme indicateur. C'est le seul indicateur dont le changement de couleur soit saisi très nettement, en présence du précipité vert d'oxyde de chrome que produit l'alcali.

J'ai comparé soigneusement cette méthode avec le dosage direct du chlore. J'ai trouvé une concordance complète. C'est là une preuve nouvelle que la soude employée en quantité équivalente ne produit pas de précipité de sel basique, comme cela arriverait avec l'alun de chrome, ainsi que je l'ai constaté par la même méthode.

Dissolution récente de chlorure vert. — Le chlorure cristallisé ayant été dissous dans l'eau et titré immédiatement, comme je viens de l'indiquer, la liqueur ($1^{éq}$ $Cr^2Cl^3 = 18^{lit}$) est traitée par $3^{éq}$ de soude

$$(NaO\ 1^{éq} = 2^{lit}).$$

La minute suivante, on redissout le sesquioxyde de chrome par $3^{éq}$ d'acide chlorhydrique ($HCl\ 1^{éq} = 2^{lit}$). On régénère ainsi une dissolution de chlorure qui est bleu violet et sur laquelle on répète les deux opérations précédentes.

Voici les résultats trouvés à 10° :

(1)	Cr^2Cl^3 vert diss. + 3NaO diss. = 3NaCl diss. + Cr^2O^3 préc.	+31,5
(2)	Cr^2O^3 précipité + 3HCl diss. = Cr^2Cl^3 bleu dissous.......	+20,7
(3)	Cr^2Cl^3 bleu diss. + 3NaO diss. = 3NaCl diss. + Cr^2O^3 préc.	+22,2
(4)	Cr^2O^3 précipité + 3HCl diss. = Cr^2Cl^3 bleu dissous.......	+20,4

Discutons ces résultats :

L'ensemble des deux expériences (1) et (2) constitue un cycle dans lequel on est parti d'une *dissolution verte* pour arriver à une dissolution *bleu violet*, en produisant $3^{éq}$ de chlorure de sodium. La somme des quantités de chaleur dégagée $31,5 + 20,7 = 52,2$, surpasse la chaleur de neutralisation de $3^{éq}$ de soude $3 \times 14,25 = 42,75$ de $9^{Cal},4$. Ces $9^{Cal},4$ représentent donc la chaleur de transformation de la dissolution verte en la dissolution violette.

L'ensemble des expériences (2) et (3) constitue un cycle dans lequel on part de l'oxyde de chrome précipité, pour revenir à l'oxyde de chrome précipité, en produisant $3^{éq}$NaCl. La somme des quantités de chaleur dégagée $20,7 + 22,2 = 42,9$ ne diffère de la chaleur de neutralisation de $3^{éq}$ de soude 42,75 que d'une quantité qui est de l'ordre des erreurs d'expérience. L'état final est donc identique à l'état initial.

Même conclusion pour l'ensemble des expériences (3) et (4). La dissolution bleu violet résultat de l'expérience (2) est la même que la dissolution bleu violet résultat de l'expérience (4) ([1]).

De cet ensemble d'expériences on peut conclure :

Si d'une dissolution de sesquichlorure de chrome cristallisé vert on précipite le sesquioxyde de chrome par une quantité équivalente de soude et qu'on redissolve cet oxyde dans une quantité équivalente d'acide chlorhydrique, on régénère une dissolution violette qui est un état définitif. L'oxyde de chrome, précipité de cette dissolution violette et redissous, régénère la même dissolution violette.

La dissolution verte est caractérisée par le nombre 31,5.

La dissolution violette est caractérisée par le nombre 22,2.

Le passage de la dissolution verte à la dissolution violette s'effectue avec un dégagement de chaleur de $9^{Cal},4$ *par équivalent.*

Enfin la chaleur de neutralisation de l'oxyde de chrome qui, en s'unissant à l'acide chlorhydrique, donne naissance à la solution violette est de $20^{Cal},7 = 3 \times 6,9$.

Dissolution vieillie. — Nous allons retrouver de nouveau cette dissolution violette. Une solution étendue de sesquichlorure vert, abandonnée à elle-même, se trans-

---

([1]) On peut remarquer pourtant une différence appréciable, entre la chaleur de neutralisation de l'oxyde de chrome 20,7 dans l'expérience (2) et la chaleur de neutralisation 20,4 dans l'expérience (4). Cette différence tient à ce que l'oxyde de l'expérience (4), ayant été précipité deux fois, a déjà subi un commencement d'altération. Je me suis assuré que, en laissant écouler un certain intervalle de temps entre la précipitation de l'oxyde et sa redissolution, cet écart était beaucoup plus grand, d'autant plus grand que l'intervalle de temps était plus considérable ; il correspond à une altération de l'oxyde de chrome, qui passe à un état isomérique différent, dont j'aurai l'occasion de parler à la fin de cette étude.

forme peu à peu, comme je l'ai déjà dit; elle perd sa belle couleur vert-émeraude, elle devient successivement vert sombre, vert bleu et finalement bleu violet, et cela en l'espace de quelques jours. On peut suivre ces variations avec le calorimètre :

Cr^2Cl^3 vert dissous immédiatement $+ 3NaO = 3NaCl + Cr^2O^3$ précipité	$+ 31,5$
Cr^2Cl^3 vert dissous depuis deux jours $+ 3NaO = 3NaCl + Cr^2O^3$ précipité	$+ 28,4$
Cr^2Cl^3 vert dissous depuis quatre jours $+ 3NaO = 3NaCl + Cr^2O^3$ précipité	$+ 26,7$
Cr^2Cl^3 vert dissous depuis huit jours $+ 3NaO = 3NaCl + Cr^2O^3$ précipité	$+ 24,8$
Cr^2Cl^3 vert dissous depuis quinze jours $+ 3NaO = 3NaCl + Cr^2O^3$ précipité	$+ 22$
Cr^2Cl^3 vert dissous depuis trente jours $+ NaO = 3NaCl + Cr^2O^3$ précipité	$+ 22$

A partir de ce moment, la dissolution, qui est devenue bleu violet, est toujours caractérisée par le même nombre, et ce nombre est le même que celui qui caractérise la dissolution bleu violet obtenue dans l'expérience précédente, en dissolvant l'oxyde de chrome précipité dans l'acide chlorhydrique.

J'ajouterai que l'oxyde de chrome précipité de toutes ces dissolutions est toujours le même, et que, redissous dans l'acide chlorhydrique, il donne la solution bleu violet.

Ainsi donc, la dissolution du sesquichlorure vert dans l'eau n'est pas stable; elle se transforme lentement pour aboutir à un état final parfaitement déterminé, qui est une dissolution bleu violet, la même que l'on obtient immédiatement, en dissolvant dans l'acide chlorhydrique l'oxyde de chrome précipité d'une dissolution de chlorure. Cette transformation est accompagnée d'un dégagement de chaleur de $9^{Cal},4$ *par équivalent.*

Constitution de la dissolution violette. — Les expériences précédentes établissent donc l'existence de deux états parfaitement définis des dissolutions étendues de sesquichlorure de chrome. Le premier correspond à un chlorure cristallisé. En est-il de même du second? Quelle est sa véritable nature? C'est ce que je vais établir dans le Chapitre suivant.

CHAPITRE II.

SESQUICHLORURE DE CHROME HYDRATÉ, GRIS, CRISTALLISÉ.

Les sels de chrome existent, on le sait, sous deux formes, les sels verts et les sels violets. On connaissait le chlorure vert de chrome; c'est celui que je viens d'étudier; quant à la modification violette correspondante, on ne la connaissait pas à l'état cristallisé; pourtant on savait en préparer une dissolution en décomposant la dissolution d'un sel violet de chrome, l'alun de chrome, par un excès de chlorure de baryum. On obtenait ainsi une dissolution bleu violet.

De l'étude calorimétrique de cette réaction on a déduit (Thomsen) la chaleur de neutralisation de l'oxyde de chrome par l'acide chlorhydrique et l'on a trouvé $20^{Cal},7$. Or c'est précisément le nombre que j'ai trouvé dans les expériences précédentes.

Donc la dissolution bleu violet, qui correspond aux sels violets de chrome, est identique à la dissolution bleu violet que j'ai obtenue dans le Chapitre précédent, soit par l'altération spontanée d'une dissolution de chlorure vert, soit par la dissolution dans l'acide chlorhydrique de l'oxyde de chrome précipité des dissolutions de chlorure vert.

Effets de la concentration sur la liqueur violette. — Si l'on abandonne à l'évaporation spontanée dans le vide

sec une dissolution violette, pour en extraire le sel dissous, cette dissolution se concentre; mais, à mesure qu'elle se concentre, elle devient de plus en plus *verte,* et l'on a finalement une liqueur sirupeuse verte (Lœwel).

Je suis arrivé au même résultat en opérant la concentration par la chaleur; la liqueur devient de plus en plus verte, à mesure qu'elle se concentre. En étendant d'eau la liqueur sirupeuse verte, résultat de cette évaporation, on a une liqueur vert-émeraude absolument exempte de dichroïsme et identique à la dissolution du chlorure vert cristallisé.

Il semblait donc que, si les dissolutions violettes correspondaient à un état isomérique du sesquichlorure de chrome, il fallait renoncer à isoler ce composé, puisqu'il se détruisait par le seul fait de la concentration de la liqueur.

Néanmoins, j'ai tenu à étudier d'une façon précise l'influence de la concentration sur cette transformation. Je ne pouvais suivre pour cela le procédé de Lœwel (évaporation spontanée), qui eût été beaucoup trop long. Mais j'aurais pu prendre des dissolutions violettes, les amener par la chaleur à des concentrations croissantes et voir comment variait le nombre de calories qui caractérisait la liqueur. Mais il n'est même pas nécessaire de partir des dissolutions violettes, car j'ai reconnu que, si l'on chauffe au-dessus de 80° deux dissolutions de même concentration, l'une verte, l'autre violette, après refroidissement, leur état est le même; elles sont caractérisées par le même nombre.

J'ai donc opéré de la façon suivante. J'ai fait des dissolutions de chlorure vert cristallisé dans des quantités d'eau de plus en plus faibles; j'ai chauffé ces dissolutions à 80° (en tube scellé pour éviter la déperdition d'acide chlorhydrique) et je les ai étudiées au calorimètre immédiatement après refroidissement.

Voici les résultats que j'ai obtenus. Je rappellerai que la dissolution récente du chlorure vert cristallisé est caractérisé par le nombre 31,5 (action de la soude), et la dissolution bleu violet par le nombre 22,2.

Liqueurs chauffées à 80°, puis refroidies.
Action de la soude.

			Cal
Cr^2Cl^3. 13HO	+ 176	HO, liqueur fortement dichroïque.........	+ 24,9
»	+ 88	HO, liqueur fortement dichroïque.........	+ 25,9
»	+ 44	HO, liqueur dichroïque..................	+ 26,7
»	+ 22	HO, liqueur très peu dichroïque..........	+ 28,2
»	+ 11	HO, liqueur non dichroïque..............	+ 30,3
»	+ 5,5	HO, sursaturé, liqueur non dichroïque....	+ 31,4

On le voit, *à mesure que la concentration de la liqueur augmente, celle-ci tend de plus en plus vers une dissolution de chlorure vert,* et même, pour la dernière concentration, qui correspond du reste à un hydrate cristallisé stable à basse température, il n'y a pas de différence sensible avec le chlorure vert.

Ce résultat est conforme avec ce que j'avais déduit de la simple observation de la liqueur.

On peut énoncer ce résultat sous une autre forme: *L'altération que la chaleur fait subir à une dissolution de sesquichlorure de chrome vert est d'autant plus faible que la dissolution est plus concentrée.* On obtient par ce procédé des liqueurs qui sont intermédiaires entre la liqueur verte et la liqueur violette, et dont la soude précipite un oxyde de chrome qui est toujours le même, c'est-à-dire qui, redissous dans l'acide chlorhydrique, régénère la liqueur violette.

Je songeai alors à traiter ces dissolutions partiellement transformées par l'acide chlorhydrique gazeux, pour voir quelle serait la nature du chlorure précipité dans ces conditions. Or je suis arrivé à ce résultat très curieux, que *ces dissolutions partiellement transformées se comportent*

comme un mélange de chlorure violet et de chlorure vert, avec cette différence que le chlorure violet est seul précipité tout d'abord, et la liqueur abandonnée à elle-même ne dépose le chlorure vert que vingt-quatre heures plus tard.

Préparation du sesquichlorure hydraté gris solide. — Ainsi, grâce à cette heureuse circonstance, j'ai pu isoler le chlorure violet. Mais on prévoit ce qui doit arriver. Si l'on prend une liqueur très concentrée, sursaturée, comme la dernière de la série précédente, elle ne subit pas de transformation appréciable, et l'on ne précipite pas de chlorure violet. Si l'on prend la liqueur avant-dernière, on a un peu de chlorure violet et, le lendemain, beaucoup de chlorure vert. En un mot, la proportion *relative* du chlorure violet par rapport au chlorure vert va en augmentant, à mesure qu'augmente la dilution de la liqueur. Mais il ne faut pas prendre non plus une liqueur trop étendue, parce qu'alors l'acide chlorhydrique ne précipite plus rien, ni chlorure violet ni chlorure vert. Il faut choisir une concentration convenable que l'expérience seule peut indiquer.

Voici donc comment il faut opérer pour avoir le meilleur rendement. On fait une dissolution de chlorure vert cristallisé (ou plutôt de chlorure brut) dans son poids d'eau. On chauffe cette dissolution quelques minutes à 80°; puis, la dissolution étant refroidie, on la traite à 0° par un courant d'acide chlorhydrique gazeux. On obtient dans ces conditions un précipité gris pulvérulent extrêmement fin. On le sépare immédiatement de la liqueur en la filtrant sur du coton de verre (sans produire d'aspiration, car le précipité traverserait avec la liqueur le coton de verre). On l'essore ensuite à la trompe pour le débarrasser le plus possible de la liqueur mère (qui contient le chlorure vert encore dissous) et on le dessèche sur des plaques de porcelaine à l'abri de l'air humide.

Ce précipité est une poudre grise. Mes analyses m'ont conduit à la composition

$$Cr^2Cl^3, 13HO.$$

	Trouvé.	Calculé.
Cl..................	38,53	38,58
Cr..................	19,24	19,02
HO par différence...	42,23	42,40
	100,00	100,00

C'est exactement la composition du sesquichlorure vert cristallisé, que je précipite par le même procédé des dissolutions vertes.

Très soluble dans l'eau, il donne une solution bleu violet. Cette dissolution est caractérisée de la façon suivante :

$Cr^2Cl^3, 13HO$ gris dissous + $3NaO$ dissous
= $3NaCl$ dissous + Cr^2O^3 précipité .... $+ 22^{Cal},2$

c'est-à-dire qu'elle est identique aux dissolutions bleu violet rencontrées précédemment.

L'état bleu violet constitue donc bien un état isomérique particulier du sesquichlorure de chrome.

J'appellerai ce chlorure *chlorure gris* et non pas chlorure violet, comme on serait tenté de le faire par analogie avec les autres sels de chrome, pour qu'on ne le confonde pas avec le chlorure anhydre couleur violet fleur de pêcher.

Relations du sesquichlorure vert et du sesquichlorure gris. — Les deux variétés de sesquichlorure cristallisé ont, comme je l'ai dit, la même composition $Cr^2Cl^3, 13HO$. Néanmoins, il y a entre leurs chaleurs de dissolution une différence considérable qui conduit à des conséquences très importantes. Tandis que l'hydrate vert $Cr^2Cl^3, 13HO$ se dissout dans l'eau en absorbant une quantité de chaleur

négligeable, l'hydrate gris Cr^2Cl^3, 13HO se dissout en dégageant une quantité de chaleur très notable :

Cr^2Cl^3, 13HO vert + Aq = Cr^2Cl^3 vert dissous........ — 0,04
Cr^2Cl^3, 13HO gris + Aq = Cr^2Cl^3 bleu violet dissous. +12,02

Ceci a une conséquence importante. J'ai fait voir que le passage de la dissolution verte à la dissolution bleu violet se fait avec un *dégagement* de chaleur de $9^{Cal},4$. On aura, au contraire, pour le passage du chlorure vert solide au chlorure gris solide, une *absorption* de chaleur de $-2^{Cal},66$.

Cr^2Cl^3, 13HO vert
= Cr^2Cl^3, 13HO gris.. $-0,04+9,4-12,02=-2,66$.

Le phénomène est donc inverse.

Comme conséquence de ceci, en vertu du principe du travail maximum et par raison de continuité, on peut prévoir que :

1° *L'état stable d'une dissolution étendue de sesquichlorure de chrome doit être l'état bleu violet;*

2° *L'état stable du sesquichlorure solide ou d'une dissolution très concentrée doit être l'état vert;*

3° *L'état stable d'une dissolution de concentration intermédiaire doit être un état intermédiaire entre l'état vert et l'état bleu violet, d'autant plus rapproché de l'état vert que la dissolution est plus concentrée.*

Or ceci est confirmé par tous les faits que j'ai rencontrés jusqu'à présent. Je les résume brièvement.

Une dissolution étendue de sesquichlorure vert, abandonnée à elle-même, se transforme en dissolution bleu violet.

Une dissolution étendue de chlorure bleu violet abandonnée à l'évaporation spontanée devient de plus en plus verte, à mesure qu'elle se concentre, pour aboutir finalement au chlorure vert.

Si l'on chauffe une dissolution étendue, quel que soit son état initial, après refroidissement, elle se rapproche d'autant plus de la dissolution bleu violet qu'elle était plus étendue.

Si au contraire on chauffe une dissolution concentrée, quel que soit son état initial, après refroidissement, elle se rapproche d'autant plus de la dissolution verte qu'elle était plus concentrée.

Influence de l'acide chlorhydrique sur la transformation des dissolutions. — Voici encore d'autres faits qui viennent concorder avec les précédents. Quand un corps est en dissolution dans l'eau en même temps qu'un deuxième corps qui retient à l'état de combinaison la majeure partie de l'eau, on peut considérer le premier corps comme dissous dans une faible quantité d'eau. C'est ce qui arrivera, par exemple, si l'on dissout du sesquichlorure de chrome dans de l'acide chlorhydrique fumant. Or M. l'abbé Godefroy a signalé ce fait, qu'une dissolution de chlorure vert dans l'acide chlorhydrique concentré n'est altérée ni par le temps ni par la chaleur et reste verte. Elle se conduit donc comme une dissolution saturée.

On ne peut pas vérifier le fait par des mesures thermiques; mais je l'ai vérifié de la façon suivante. J'ai chauffé à 80° une dissolution de sesquichlorure dans l'acide chlorhydrique fumant, et, dans la dissolution refroidie, j'ai fait passer un courant d'acide chlorhydrique; j'ai ainsi précipité du sesquichlorure vert. Une dissolution de même concentration, mais faite dans l'eau, abandonne du chlorure gris.

Voici une autre expérience. J'ai chauffé une dissolution *étendue* de chlorure gris dans l'acide chlorhydrique fumant; elle est devenue verte et restée verte.

J'ai signalé ces derniers faits, d'abord parce qu'ils viennent confirmer les prévisions de la théorie, et ensuite

parce qu'ils expliquent les contradictions que l'on rencontre dans les écrits des chimistes qui ont étudié le sesquichlorure de chrome. Les uns ont rencontré des dissolutions vertes, la plupart des dissolutions vertes, mais rouges par transparence, très rouges suivant les uns, très faiblement rouges suivant les autres; suivant les uns, ces dissolutions chauffées deviennent vertes et restent vertes après le refroidissement; suivant les autres, ces dissolutions chauffées deviennent violettes par refroidissement. C'est une confusion complète.

L'explication de cette confusion provient de ce que, comme je l'ai déjà dit, la plupart des chimistes ont étudié les dissolutions du sesquichlorure, non pas en dissolvant le chlorure cristallisé qui était très difficile à obtenir, mais en prenant les liqueurs mères provenant directement de la réduction des différents chromates (bichromate de potasse, chromate de plomb, acide chromique) en présence de l'acide chlorhydrique. Or, suivant que ces dissolutions ont été préparées en présence d'une plus ou moins grande quantité d'acide chlorhydrique, à froid ou à chaud, elles doivent présenter, d'après ce que je viens de montrer, toutes ces propriétés contradictoires.

Conclusion. — En résumé :

J'ai rencontré deux variétés isomériques du sesquichlorure de chrome hydraté cristallisé, le chlorure vert et le chlorure gris.

Dissoutes dans l'eau, ces deux variétés constituent deux états extrêmes pouvant se transformer l'un dans l'autre en passant par tous les états intermédiaires, la dissolution bleu violet (dissolution du chlorure gris) constituant l'état stable des dissolutions étendues, la dissolution verte l'état stable des dissolutions très concentrées.

Dans les préparations directes des dissolutions de sesquichlorure, on obtient presque toujours un état intermé-

diaire entre les deux états extrêmes, ce qui explique les contradictions des résultats connus relatifs à ces dissolutions. L'origine de ces dissolutions est la réduction des chromates (solutions intermédiaires), la double décomposition entre un sel violet de chrome et un chlorure (solution bleu violet).

De toutes ces dissolutions, quel que soit leur état, la soude employée en quantité équivalente précipite un oxyde de chrome qui est toujours le même et qui, redissous immédiatement dans l'acide chlorhydrique, régénère une dissolution de sesquichlorure gris (solution bleu violet).

Ici se pose une question : Ces deux états du sesquichlorure correspondent-ils aux deux états des autres sels de chrome, l'état vert et l'état violet? Le chlorure gris correspond sans aucun doute aux sels violets. Pour le chlorure vert, la question est prématurée. J'y répondrai à la fin de ce travail.

Dans l'exposé que je viens de faire, les faits ne sont pas présentés d'une façon synthétique et méthodique. J'ai préféré les exposer pour ainsi dire analytiquement et dans l'ordre où je les ai rencontrés, pour bien faire saisir combien peuvent être utiles dans les recherches de Chimie pure les renseignements de la Thermochimie.

Je vais maintenant étudier le sesquichlorure de chrome de provenances différentes.

CHAPITRE III.

SESQUICHLORURE DE CHROME ANHYDRE.

Le sesquichlorure de chrome anhydre, connu depuis fort longtemps, s'obtient, comme on sait, par l'action combinée du chlore et du carbone sur le sesquioxyde de chrome à une haute température. On obtient dans ces conditions un produit sublimé en magnifiques écailles

violettes, soyeuses, qui est du sesquichlorure de chrome anhydre Cr^2Cl^3.

Les propriétés fort curieuses de ce composé sont depuis longtemps connues; aussi je ne m'en occuperai dans cette étude qu'à deux points de vue :

1° A quelle variété de chlorure se rattache la dissolution de ce corps dans l'eau?

2° Je donnerai l'explication du mécanisme, jusqu'ici inconnu, qui préside à la dissolution du sesquichlorure anhydre dans l'eau.

Chaleur de dissolution du sesquichlorure anhydre. — Le sesquichlorure anhydre, réfractaire à la plupart des agents chimiques, est insoluble dans l'eau pure. M. Peligot a découvert ce fait extrêmement curieux, qu'il s'y dissout très facilement et en très grande quantité par l'addition d'une trace de protochlorure de chrome ($\frac{1}{40000}$).

Cette dissolution est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable, que j'ai mesuré, parce que cette donnée m'était nécessaire pour l'étude de la transformation du protochlorure de chrome en sesquichlorure.

J'ai dû faire cette détermination dans la fiole calorimétrique fermée et dans une atmosphère d'azote, comme je l'ai déjà indiqué à propos du photochlorure de chrome; car il faut éviter l'oxydation du protochlorure qui sert d'amorce, l'oxydation détruisant sa vertu dissolvante. J'ai trouvé :

$$Cr^2Cl^3 \text{ anhydre} + Aq = Cr^2Cl^3 \text{ dissous} \ldots\ldots \quad + 35^{Cal},9$$

Étude de la dissolution du sesquichlorure anhydre. — La dissolution ainsi obtenue a l'aspect d'une dissolution de chlorure vert partiellement transformée, en voie de passage au chlorure gris, c'est-à-dire qu'elle est verte, mais dichroïque à la lumière artificielle.

Les mesures thermiques indiquent également un état

intermédiaire entre le chlorure vert et le chlorure gris.

Cr^2Cl^3 rose dissous + 3 NaO dissous
= 3 NaCl dissous + Cr^2O^3 précipité................ + 26,2

Dans les mêmes conditions, le chlorure vert donne + 31,5 et le chlorure gris + 22,2.

Quant à l'oxyde de chrome précipité dans ces conditions, il est identique à celui qui est précipité dans les mêmes conditions du chlorure vert et du chlorure gris.

J'ai cherché à voir si ce nombre 26,2, qui caractérise l'état de la dissolution, est fixe ou bien dépend de la quantité d'eau employée pour effectuer la dissolution. *J'ai trouvé qu'il en est à peu près indépendant.* Il varie entre 26,2 et 27, le nombre 26,2 correspondant à une solution très étendue, le nombre 27 à une solution saturée.

On serait donc tenté de croire que cette dissolution correspond à un état particulier défini du sesquichlorure et non pas à du chlorure vert partiellement transformé. Il n'en est rien pourtant. Je suis en effet parvenu à extraire de ces dissolutions un chlorure qui n'est autre que le *sesquichlorure vert.*

J'ai employé pour cela deux procédés :

1° En dissolvant du chlorure anhydre dans une petite quantité d'eau (maintenue à 0°), les premières parties du chlorure se dissolvent; puis, lorsque la solution est saturée, si l'on continue à ajouter du chlorure anhydre, il s'hydrate, mais sans se dissoudre. On obtient ainsi une bouillie verte. Cette bouillie, essorée à la trompe et desséchée sur la porcelaine poreuse, n'est autre chose que le chlorure vert (caractérisé par le nombre 31,5), tandis que le liquide séparé est caractérisé par le nombre 27.

2° J'ai fait une dissolution saturée de sesquichlorure anhydre (constamment refroidie à 0°). Elle était caractérisée par le nombre 26,8 et légèrement dichroïque.

Traitée par un courant d'acide chlorhydrique gazeux, elle a abandonné du sesquichlorure vert cristallisé caractérisé par le nombre 31,5.

Ainsi donc, en résumé, *cette dissolution qui, soit spontanément, soit artificiellement, abandonne du chlorure vert, est caractérisée par des données thermiques déterminées* (26,2-27), *sensiblement indépendantes de sa concentration, différentes de celles qui caractérisent le chlorure vert* (31,5) *et correspondant à du chlorure vert en voie de transformation et de passage au chlorure gris.*

J'ajouterai que la dissolution étendue, abandonnée à elle-même, achève de se transformer en quelques jours en une dissolution de chlorure gris.

Il ne faut donc pas voir dans cette dissolution un état particulier nouveau du sesquichlorure de chrome, et l'on peut admettre comme démontré que *le sesquichlorure anhydre, en se dissolvant dans l'eau, donne une solution qui est une dissolution de chlorure vert partiellement transformé et caractérisé par le nombre* (26,2; 27).

Ce fait est en apparence inexplicable; j'en trouverai plus loin l'explication en même temps que la clef du mécanisme de cette dissolution.

Remarque I. — On peut remarquer que le dégagement de chaleur $35^{Cal},9$, qui accompagne la dissolution du chlorure rose dans l'eau, correspond à la fois à la dissolution du chlorure et à sa transformation partielle, laquelle s'effectue avec un dégagement de chaleur

$$(31,5 - 26,2) = 5,3.$$

Si donc la dissolution du chlorure rose dans l'eau donnait naissance à une solution de chlorure vert, elle serait accompagnée seulement d'un dégagement de

$$35,9 - 5,3 = 30^{Cal},6,$$

et si l'on se rappelle que le chlorure vert cristallisé se dissout dans l'eau sans phénomène thermique appréciable, ce nombre représentera précisément la chaleur d'hydratation du chlorure anhydre

Cr^2Cl^3 solide + 13HO liquide = Cr^2Cl^3, 13HO cristall. + 30,6
Cr^2Cl^3 solide + 13HO solide = Cr^2Cl^3, 13HO cristall. + 21,3

Remarque II. — J'ajouterai encore une remarque que j'aurai à utiliser dans le Chapitre suivant. Quand on fait passer dans la dissolution saturée de chlorure anhydre un courant d'acide chlorhydrique pour en précipiter le chlorure, comme je l'ai indiqué, la dissolution brunit *très rapidement* et de verte devient brun rouge. Elle renferme alors un chlorhydrate de sesquichlorure dont je parlerai plus loin. Une dissolution ordinaire de sesquichlorure cristallisé ne se conduit pas ainsi; ce n'est que par un courant violent d'acide chlorhydrique prolongé *pendant plusieurs jours* qu'elle arrive à prendre la couleur brun rouge.

Les mêmes faits vont se retrouver exactement dans le Chapitre suivant, et de ce rapprochement naîtra l'explication cherchée.

CHAPITRE IV.

SESQUICHLORURE DE CHROME PROVENANT DE L'ACTION DU CHLORE SUR LE PROTOCHLORURE DE CHROME. MÉCANISME DE LA DISSOLUTION DU SESQUICHLORURE DE CHROME ANHYDRE.

Jusqu'ici j'ai étudié le sesquichlorure de chrome provenant, soit de la réduction des chromates, soit de la dissolution du sesquichlorure anhydre dans l'eau, soit enfin d'un sel violet de sesquioxyde de chrome par double décomposition, et j'ai fait voir que toutes ces variétés se ramenaient à deux variétés extrêmes, le chlorure vert et le chlorure gris.

Il était intéressant de voir quelles variétés de sesquichlorure on obtiendrait en partant du protochlorure. Pour arriver à ce but j'ai employé plusieurs procédés.

Je vais d'abord décrire les résultats auxquels je suis arrivé par l'action directe du chlore sur le protochlorure, parce qu'ils se rattachent immédiatement au sujet traité dans le Chapitre précédent.

Action du chlore sur une dissolution saturée de protochlorure du chrome. — Dans ce but j'ai fait passer un courant de chlore *bien exempt d'oxygène* dans une dissolution très concentrée de protochlorure de chrome, ou plutôt dans un mélange de protochlorure solide et d'une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre complètement. Dans ces conditions on obtient une dissolution très concentrée de sesquichlorure (le sesquichlorure est plus soluble que le protochlorure).

1° Si l'on étend cette dissolution jusqu'à la rendre transparente, on observe qu'elle est verte, mais légèrement dichroïque à la lumière artificielle, comme le serait une dissolution de chlorure vert partiellement transformée.

Néanmoins, de la dissolution saturée précédente, l'acide chlorhydrique gazeux précipite un chlorure cristallisé qui n'est autre que le *sesquichlorure vert* (caractérisé par le nombre 31,5).

2° J'ajouterai que le courant d'acide chlorhydrique, qui précipite le chlorure dissous, transforme très rapidement la liqueur verte en dissolution brun rouge de chlorhydrate de sesquichlorure.

Or j'ai signalé dans le Chapitre précédent ces deux faits comme étant caractéristiques de la dissolution du sesquichlorure anhydre dans l'eau et ne se produisant pas avec les dissolutions ordinaires de sesquichlorure.

État d'une dissolution de protochlorure soumise à l'action du chlore. — Pour voir si l'analogie se poursuit jusqu'au bout, il suffit de constater, au moyen des mesures

thermiques, l'état de cette dissolution. J'ai fait voir en effet dans le Chapitre précédent que la dissolution du sesquichlorure anhydre dans l'eau présente en outre cette particularité tout à fait curieuse, d'être une dissolution de chlorure vert partiellement transformé et dans un état de transformation déterminé caractérisé par un nombre compris entre 26,2 et 27, quelle que fût la quantité d'eau employée à effectuer la dissolution.

J'ai fait agir un courant de chlore sur des dissolutions titrées de protochlorure. Cette opération est fort délicate, car elle exige un courant de chlore *absolument exempt d'oxygène,* et d'autre part il faut avoir soin de ne pas prolonger outre mesure le courant de chlore; car le courant prolongé décompose l'eau et, lorsqu'on a finalement balayé l'excès de chlore dissous, par un courant d'air, on a une dissolution qui, outre le sesquichlorure, renferme un peu d'acide chlorhydrique. On est d'ailleurs prévenu de sa présence par le titre de la liqueur de sesquichlorure, qui ne correspond pas au titre de la dissolution du protochlorure employé.

Bref, en conduisant bien l'opération, on obtient une dissolution de sesquichlorure dont le titre correspond exactement à celui de la dissolution de protochlorure. Cette dissolution est verte, dichroïque à la lumière artificielle, comme la dissolution du sesquichlorure anhydre.

Les mesures thermiques indiquent en effet un état intermédiaire entre le chlorure vert et le chlorure gris, et le nombre qui caractérise cet état est précisément le même que celui qui caractérise la dissolution du sesquichlorure anhydre. J'ai trouvé, en effet, 26,2 et 26,7 entre les limites de concentration où j'ai opéré, concentration qui a varié du simple au triple.

Ce dernier fait établit non seulement l'analogie, mais l'*identité* de ces deux dissolutions. On peut donc considérer comme démontré que *la dissolution de protochlo-*

rure de chrome chloré est identique à la dissolution du sesquichlorure anhydre.

Mécanisme de la dissolution du sesquichlorure anhydre. — Ce rapprochement permet, je crois, d'expliquer le mécanisme de la dissolution du sesquichlorure de chrome anhydre. Le sesquichlorure anhydre, insoluble dans l'eau pure, s'y dissout immédiatement et en quantité considérable, par l'addition d'une trace ($\frac{1}{40000}$) de protochlorure de chrome, comme le montra M. Peligot.

C'était là un fait bien extraordinaire et qui excita vivement l'attention. M. Peligot s'exprime ainsi à son sujet : « On chercherait vainement, je pense, parmi tous les phénomènes que nous présente la Chimie minérale, un fait qu'on puisse rapprocher de celui que je viens de signaler à l'Académie. Il s'agit là évidemment, non pas d'un simple phénomène chimique, mais d'un de ces phénomènes de contact, que détermine, en dehors des lois de l'affinité, la présence de certains corps, etc. . . . Il s'agit ici d'un changement moléculaire, qui détermine ou qui accompagne la combinaison de l'eau avec le sesquichlorure de chrome. »

Mais on découvrit ensuite d'autres faits, qui enlevèrent à celui-ci un peu de son caractère de singularité et purent indiquer dans quel sens il fallait en chercher l'explication. C'est ainsi que Pelouze montra que l'on peut, pour obtenir la dissolution du sesquichlorure anhydre, remplacer le protochlorure de chrome par des chlorures réducteurs, tels que les protochlorures d'étain, de fer, de cuivre, etc., ou même par de simples réducteurs comme l'hyposulfite de soude. M. Moissan a montré récemment que tous les protosels de chrome jouissent également de cette vertu dissolvante.

En présence de ces faits, on est conduit à une hypothèse très simple pour expliquer ce phénomène si curieux : *Le protochlorure de chrome agit sur le sesquichlorure par*

son affinité considérable pour le chlore (1) *et lui en enlève le tiers pour se transformer lui-même en sesquichlorure dissous* (*corps différent du sesquichlorure anhydre*), *en produisant une quantité de protochlorure précisément égale à celle employée pour engager l'action dissolvante. Le protochlorure ainsi formé agit sur une nouvelle quantité de sesquichlorure et de proche en proche la réaction s'étend à la masse entière de ce dernier sel.* Quant aux autres réducteurs, il est fort probable qu'ils commencent par enlever du chlore au sesquichlorure de chrome et produisent ainsi une quantité équivalente de protochlorure de chrome. On se trouve ramené au cas précédent.

Cette hypothèse, qui vient naturellement à l'esprit, fut formulée pour la première fois par Lœwel, qui était guidé par des considérations particulières sur la constitution de la dissolution du sesquichlorure de chrome. Néanmoins elle ne fut pas admise en général et, comme on ne pouvait l'appuyer par aucune preuve expérimentale, elle resta à l'état d'hypothèse.

Mais les mesures thermiques ont montré que la dissolution du sesquichlorure anhydre *est identique* à une dissolution de protochlorure de chrome chloré; j'ai fait voir qu'elle en possède toutes les propriétés si *particulières*. Il faut donc bien admettre que *le sesquichlorure avant de se dissoudre a passé par l'état de protochlorure*. C'est l'hypothèse même de Lœwel. Elle se trouve ainsi pleinement confirmée.

---

(1) Je montrerai plus loin, en effet, que le protochlorure de chrome se combine avec le chlore, avec un dégagement de chaleur considérable.

CHAPITRE V.

SESQUICHLORURE DE CHROME PROVENANT DE L'ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET DE L'OXYGÈNE SUR LE PROTOCHLORURE.

Je viens de faire voir que par l'action directe du chlore sur le protochlorure de chrome on obtient une dissolution de sesquichlorure qui appartient au système des deux variétés que j'ai signalées, et d'où l'on peut extraire le sesquichlorure vert.

Mais on peut passer du protochlorure au sesquichlorure sans avoir recours à l'action directe du chlore, en utilisant l'action combinée de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène.

J'ai employé pour cela deux méthodes différentes qui m'ont conduit à deux résultats différents.

Première méthode. — Elle consiste à oxyder le protochlorure CrCl au moyen de l'oxygène libre, de façon à former l'oxychlorure Cr^2Cl^2O et à traiter ensuite cet oxychlorure par l'acide chlorhydrique, de façon à le transformer en sesquichlorure.

Dans ce but j'ai fait passer dans une dissolution saturée de protochlorure refroidie à 0° un courant d'air, puis, dans la dissolution d'oxychlorure ainsi obtenue, j'ai fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux, et j'ai ainsi précipité une poudre grise qui n'est autre que le *sesquichlorure gris* Cr^2Cl^3, 13HO (caractérisé par le nombre 22,2), que j'ai décrit précédemment.

Deuxième méthode. — En intervertissant l'ordre des réactions précédentes, j'ai obtenu un résultat différent. Au lieu d'oxyder le protochlorure et de le traiter par l'acide chlorhydrique, j'oxyde le mélange préalablement fait de chlorure et d'acide.

Dans ce but, j'ai fait passer un courant d'air dans un

mélange refroidi à 0° de protochlorure solide et d'acide chlorhydrique fumant. J'ai ainsi obtenu une liqueur vert-émeraude; j'en ai précipité le chlorure dissous suivant ma méthode ordinaire, par un courant d'acide chlorhydrique gazeux, et j'ai obtenu le sesquichlorure vert Cr^2Cl^3, 13HO isomère du précédent, caractérisé par le nombre 31,5.

Ainsi donc, suivant que l'action oxydante précède l'intervention de l'acide chlorhydrique ou bien qu'elle l'accompagne, le groupement moléculaire s'effectue différemment et l'on est conduit aux deux variétés extrêmes de sesquichlorure.

J'aurai l'occasion d'étudier plus loin ces deux mêmes réactions en liqueur étendue et de constater que, dans ces conditions, le groupement moléculaire s'effectue d'une troisième manière; mais je dois éclaircir tout d'abord un fait que l'on rencontre dans la préparation du sesquichlorure au moyen du protochlorure, je veux parler de la production du chlorhydrate de sesquichlorure.

CHLORHYDRATES DE SESQUICHLORURE DE CHROME.

Si, dans une dissolution dans l'eau de sesquichlorure de chrome *cristallisé*, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec, on précipite d'abord, comme je l'ai fait voir, une partie du sesquichlorure dissous. Si l'on prolonge le courant pendant *plusieurs jours*, la liqueur devient peu à peu brune et finalement brun rouge, en même temps que la majeure partie du précipité se redissout.

J'ai déjà signalé ce fait, que la dissolution de sesquichlorure, que l'on obtient par l'action du chlore sur le protochlorure, se transformait en *quelques minutes* sous l'action de l'acide chlorhydrique en liqueur brun rouge, après la précipitation du chlorure. Or les dissolutions de sesquichlorure, qu'on obtient également en partant du

protochlorure, mais par les réactions précédentes, jouissent aussi (surtout la seconde) de cette propriété.

Cette liqueur brune étendue d'eau devient immédiatement verte. C'est une dissolution de chlorhydrate de sesquichlorure de chrome. Je n'ai pas pu isoler tout à fait ce chlorhydrate à cause de son extrême solubilité et de la rapidité avec laquelle il se décompose. Néanmoins, en traitant cette liqueur par l'éther (versé petit à petit et en refroidissant), j'ai obtenu un précipité vert, combinaison très instable de sesquichlorure et d'acide chlorhydrique, qui, pour $1^{éq}$ de sesquichlorure Cr^2Cl^3, renferme jusqu'à $2^{éq},5$ d'acide; c'est un produit de décomposition du chlorhydrate brun rouge, produit dont la composition varie avec la quantité d'éther employée pour la précipitation. Ce composé vert renferme d'autant plus d'acide que la quantité d'éther employée est plus faible.

Le rôle de l'éther dans cette réaction se conçoit très bien. L'éther se dissout très abondamment dans la solution d'acide chlorhydrique; dès lors, en ajoutant de l'éther à sa solution brun marron, qui est très riche en acide chlorhydrique, on forme une nouvelle liqueur, dans laquelle le chlorhydrate de chlorure est insoluble et de laquelle il est précipité. Malheureusement la dissolution éthérée le décompose en s'emparant d'une partie de son acide.

Pour analyser le produit et le débarrasser de la liqueur mère sans le décomposer, je le lavais sur un entonnoir avec de la benzine, comme je l'ai déjà indiqué à propos du chlorhydrate de protochlorure.

Quoi qu'il en soit, il résulte de ces expériences que les dissolutions de sesquichlorure, lorsqu'elles proviennent du protochlorure, possèdent en quelque sorte une plasticité plus grande que celles qui proviennent de la dissolution du chlorure déjà cristallisé, quoique ces dissolutions abandonnent, sous l'action de l'acide chlorhydrique, les mêmes chlorures cristallisés.

Remarque. — Parmi les preuves que j'ai citées pour établir l'identité de la dissolution du sesquichlorure anhydre, avec une dissolution de protochlorure chloré, il s'en trouve une tirée de la rapidité avec laquelle la dissolution du sesquichlorure anhydre se transforme en dissolution brun rouge sous l'action de l'acide chlorhydrique. On se demandera alors s'il n'y a pas lieu de comparer la dissolution du sesquichlorure anhydre, non seulement avec la dissolution du protochlorure chloré, ce que j'ai fait, mais aussi avec les dissolutions obtenues par l'action de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène sur le protochlorure.

Mais l'étude de ces dissolutions a sa place dans un Chapitre suivant. Néanmoins je puis dire, dès maintenant, que les dissolutions que l'on obtient par l'action de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique sur les dissolutions étendues de protochlorure diffèrent radicalement, non seulement de la dissolution du protochlorure chloré, mais aussi des dissolutions ordinaires de sesquichlorure. Il n'y a donc pas d'autre rapprochement à établir entre ces dissolutions et la dissolution du sesquichlorure anhydre.

RÉSUMÉ.

En résumé, les variétés de sesquichlorure de chrome que j'ai rencontrées jusqu'à présent proviennent d'origines bien différentes :

Sesquichlorure provenant des chromates par réduction;

Sesquichlorure provenant du protochlorure de chrome par chloruration ou oxydation (en liqueur concentrée);

Sesquichlorure anhydre (provenant de l'action du chlore sur le sesquioxyde);

Sesquichlorure provenant des sels violets de sesquioxydes de chrome par double décomposition.

J'ai fait voir que le sesquichlorure de chrome qui prend naissance dans ces réactions se rattache à deux variétés

seulement, le sesquichlorure vert et le sesquichlorure gris, dont les solutions dans l'eau constituent deux états extrêmes, reliés l'un à l'autre par une infinité d'états intermédiaires.

J'ai fait voir que ces réactions donnent rarement naissance aux dissolutions extrêmes, mais généralement à des dissolutions intermédiaires. Mais, de ces dissolutions intermédiaires, l'acide chlorhydrique précipite toujours l'un ou l'autre des deux chlorures extrêmes, mais jamais de produit intermédiaire.

Toutes ces dissolutions présentent cette propriété commune : la soude, employée en quantité équivalente, en précipite un oxyde de chrome qui est toujours le même, caractérisé par ce fait que, redissous dans l'acide chlorhydrique, il donne une dissolution de sesquichlorure gris, avec un dégagement de chaleur de $20^{cal},7$ *pour* $1^{éq}$ *de sesquioxyde.*

Ce fait établit un lien de parenté entre toutes ces dissolutions d'origines si différentes, en les rattachant à une même variété d'oxyde de chrome.

Je rencontrerai en effet dans la suite des dissolutions dont la soude précipitera des variétés de sesquioxyde différentes de celle-ci.

CHAPITRE VI.

LE SESQUICHLORURE VERT CRISTALLISÉ CORRESPOND-IL AUX SELS DE SESQUIOXYDE DE CHROME DITS SELS VERTS DE CHROME? CONSTITUTION DES SELS VERTS DE CHROME.

Constitution des sels verts de chrome. — Il faut d'abord établir bien nettement ce que l'on entend par sels verts de chrome ; car on a, je crois, jusqu'à présent confondu sous ce même nom deux séries de composés bien différents, ainsi que je vais le faire voir.

On sait que les sels de sesquioxyde de chrome cristal-

lisés ont en général une couleur qui varie du violet au rouge; on les appelle *sels violets de chrome.*

Si l'on chauffe les *dissolutions* des sels violets de chrome au-dessus de 80°, ces dissolutions deviennent vertes; si la dissolution est étendue, au bout d'un temps plus ou moins long, très variable suivant la nature de l'acide du sel, ces dissolutions reviennent à l'état violet. Si l'on a concentré la dissolution, on obtient un sirop vert foncé *incristallisable.* Ce sont ces sirops incristallisables que l'on désigne le plus souvent sous le nom de *sels verts de chrome.*

Les sels violets et les sels verts correspondent à deux variétés distinctes de sesquioxyde de chrome. L'oxyde précipité des sels violets redissous dans un acide régénère un sel violet; l'oxyde précipité des sels verts régénère un seul vert (Berzélius). Ces deux oxydes diffèrent complètement par leurs caractères chimiques.

Mais j'ai trouvé entre ces deux oxydes une différence capitale, qui m'a été dévoilée par les mesures thermochimiques : *tandis que l'oxyde précipité des sels violets fixe* 3^{éq} *d'acide, l'oxyde précipité des sels verts ne fixe que* 2^{éq} *d'acide.* Je me borne à citer ce résultat qui ne se rattache qu'indirectement à ce travail et qui fait partie d'une étude que j'ai commencée sur les états isomériques du sesquioxyde de chrome.

D'après ce résultat voici quelle serait la constitution des liqueurs vertes, appelées *sels verts de chrome,* obtenues en chauffant une dissolution violette : *Sous l'action de la chaleur, l'oxyde combiné à* 3^{éq} *d'acide éprouve une modification qui change sa capacité de saturation, il ne retient plus que* 2^{éq} *d'acide; le troisième est libre. On a une liqueur verte. A la longue, ou plus rapidement sous différentes influences, l'oxyde tend à revenir à son ancien état et à reprendre sa capacité de saturation normale; il fixe alors petit à petit le troisième équivalent*

d'acide resté libre et la liqueur violette se trouve régénérée.

Ainsi que le fait remarquer très justement Lœwel, la nature de l'acide combiné au sesquioxyde de chrome a une grande influence sur la rapidité avec laquelle le sesquioxyde de chrome revient à son état moléculaire primitif. C'est ainsi que l'azotate de sesquioxyde de chrome chauffé en dissolutions étendues est vert, mais redevient immédiatement bleu violet par refroidissement; tandis que le sulfate vert met plusieurs mois à revenir à cet état. Je ferai voir plus loin que le chlorure se trouve dans le cas de l'azotate.

Avant de répondre à la question posée en tête de ce Chapitre, il faut encore ajouter une observation. A côté de ces dissolutions vertes incristallisables appelées généralement sels verts de chrome, dont je viens d'indiquer la constitution, existent quelques sels de chrome cristallisés et qu'on serait tenté d'appeler aussi sels verts de chrome, parce qu'ils sont verts. Ces sels verts cristallisés ont la composition des sels violets correspondants, avec cette différence que les sels violets sont plus riches en eau. M. Etard (*Comptes rendus,* t. LXXXIV, p. 1089) en a décrit deux; le sulfate et le phosphate, obtenus par l'action de la chaleur sur les sels violets *cristallisés* correspondants. Il faut donc bien se garder de les comprendre sous la même dénomination que les sels verts incristallisables, puisqu'ils renferment un oxyde qui retient $3^{éq}$ d'acide. M. Etard n'indique pas quelle est la nature de l'oxyde précipité de ces sels. J'éclaircirai facilement ce fait, par les mesures thermiques dans le travail dont j'ai parlé.

Le sesquichlorure vert cristallisé ne correspond pas aux sels verts de chrome. Je puis maintenant répondre à la question posée au début du Chapitre. Pour le sesquichlorure vert cristallisé la réponse n'est pas douteuse. Le sesquichlorure vert cristallisé ne correspond pas aux sels

verts de sesquioxyde de chrome, puisqu'il renferme $3^{éq}$ d'acide et que l'oxyde que l'on précipite de ses dissolutions se combine avec $3^{éq}$ d'acide [1].

Il en diffère encore par bien d'autres caractères :

1° J'ai fait voir qu'on pouvait l'obtenir à froid (en partant du protochlorure de chrome).

2° Une dissolution de chlorure gris, abandonnée à l'évaporation spontanée, se transforme en dissolution verte, à froid, par le seul fait de la concentration, ce qui est absolument contraire à ce qui se passe pour les autres sels violets de chrome.

3° Enfin, si l'on se reporte à ce que j'ai dit dans le Chapitre consacré aux relations du chlorure gris et du chlorure vert, on voit que le chlorure vert n'est autre chose que l'état stable, définitif, des dissolutions très concentrées du chlorure de chrome, ou, pour parler d'une façon plus générale, le chlorure vert est la forme qu'adopte le chlorure de chrome lorsqu'il se trouve en présence d'une très faible quantité d'eau non combinée.

Ces deux chlorures vert et gris, qui ont la même composition $Cr^2Cl^3, 13HO$ sont étroitement liés l'un à l'autre, par ce fait que l'oxyde précipité de leurs dissolutions est identique. C'est l'oxyde des sels violets de chrome. *C'est l'ensemble de ces deux isomères qui correspond aux sels violets.*

En un mot, je pense que l'on doit voir dans le chlorure vert une modification isomérique du chlorure gris, n'ayant aucun rapport, ni d'origine ni de propriétés avec ce que l'on appelle la modification verte des sels de chrome.

---

(1) En effet, traité immédiatement après sa précipitation par $2^{éq}$ d'acide chlorhydrique, il s'y dissout en dégageant $+12^{Cal},5$; un troisième équivalent ajouté immédiatement s'y combine en dégageant $+8^{Cal},2$ et donne une dissolution de sesquichlorure bleu violet.



Des études ultérieures m'apprendront s'il correspond aux sels verts cristallisés décrits par M. Etard.

Modification du sesquichlorure correspondant aux sels verts de chrome. — Est-ce à dire que la modification que la chaleur fait éprouver aux autres sels de chrome ne se produise pas avec le sesquichlorure ? Je vais faire voir dans quelles conditions elle peut se produire.

Si l'on chauffe des dissolutions de sesquichlorure suffisamment concentrées, comme celles de la série que j'ai étudiée dans le Chapitre des relations entre les deux chlorures, après refroidissement, on constate, comme je l'ai fait voir, que la dissolution est plus ou moins rapprochée de l'un des deux états extrêmes, suivant qu'elle est plus ou moins concentrée. Mais l'oxyde précipité de ces dissolutions n'a pas gardé trace de modification : c'est l'oxyde des sels violets. Si donc la chaleur a produit pendant l'échauffement une modification analogue à celle qu'elle produit sur les autres sels de chrome, on peut affirmer qu'après le refroidissement il ne reste pas de traces d'une modification semblable.

Mais il n'en est pas de même si l'on s'adresse aux dissolutions étendues. Si l'on chauffe une dissolution assez étendue pour être transparente, on constate que, quel que soit l'état initial de cette dissolution, pendant l'échauffement elle devient vert sombre, et dichroïque à la lumière artificielle ; mais sitôt qu'on la refroidit, si rapide que soit ce refroidissement, elle change de couleur, et, quand elle est froide, elle a une couleur vert bleu, voisine de la couleur bleu violet des dissolutions de chlorure gris ; elle passe d'ailleurs ensuite à l'état bleu violet au bout d'un temps assez long.

L'étude thermique de cette dissolution, faite immédiatement après son refroidissement, montre que l'oxyde précipité de cette dissolution a subi une certaine modification. En effet, tandis que l'oxyde précipité des dissolu-

tions ordinaires se dissout dans l'acide chlorhydrique avec un dégagement de chaleur de $20^{Cal},7$ par équivalent d'oxyde, l'oxyde précipité de cette dissolution se dissout en dégageant + 18,9 et la dissolùtion régénérée n'est pas bleu violet, mais vert bleu, comme la dissolution d'où l'on a précipité l'oxyde.

Ainsi donc, lorsqu'on chauffe une dissolution étendue de sesquichlorure, elle éprouve une modification analogue à celle qu'éprouvent les autres sels de chrome; mais cette modification se détruit immédiatement, presque complètement par le seul fait du refroidissement de la liqueur, comme cela arrive pour l'azotate de sesquioxyde. Avec une dissolution concentrée, après refroïdissement, il n'y a pas trace de cette modification.

On serait donc tenté de conclure de là que la modification verte n'existe pas à froid pour le sesquichlorure de chrome, comme pour les autres sels de sesquioxyde. Il n'en est rien. Pour l'obtenir, il suffit de dissoudre dans l'acide chlorhydrique l'oxyde précipité d'un sel vert; on a une dissolution verte, et l'on constate, comme je l'ai déjà dit, que l'oxyde ne fixe que $2^{éq}$ d'acide chlorhydrique, au moins dans les premiers temps.

Mais l'étude de cette dissolution se rattache à une étude plus générale, celle des dissolutions que l'on obtient en dissolvant dans l'acide chlorhydrique le sesquioxyde de chrome diversement modifié, étude qui est liée à celle des états isomériques du sesquioxyde de chrome, étude fort délicate, qui ne peut être menée à bonne fin qu'avec l'aide des méthodes thermochimiques.

J'ai commencé cette étude, mais, à cause de sa complexité, j'ai préféré réunir les résultats précédents qui forment un tout bien déterminé, *qui constitue l'étude du sesquichlorure de chrome proprement dit.*

Dans le Chapitre suivant, qui traite de la chaleur de formation du sesquichlorure, je serai amené incidem-

ment à donner les premiers résultats de ces recherches, car je rencontrerai des dissolutions dont la soude précipite des variétés nouvelles de sesquioxyde.

CHAPITRE VII.

CHALEUR DE FORMATION DU SESQUICHLORURE DE CHROME. ÉTATS ISOMÉRIQUES DU SESQUIOXYDE DE CHROME.

Pour terminer l'étude du sesquichlorure de chrome proprement dit, il ne me reste plus qu'à étudier sa chaleur de formation. La chaleur de formation du protochlorure de chrome et en général des sels de protoxyde de chrome étant inconnue, je devrai me borner à étudier la chaleur de formation à partir du protochlorure de chrome. C'est là d'ailleurs un problème intéressant; j'ai déjà fait voir en effet, dans la première Partie de ce travail, que le protochlorure de chrome fixe l'oxygène avec une énergie comparable à celle d'un corps simple. Il y a lieu de voir si ce phénomène est particulier à l'oxygène ou s'il se reproduit avec le chlore.

Choix de la méthode. — Il semblerait que la méthode la plus simple pour étudier la transformation du protochlorure en sesquichlorure consisterait à faire agir directement le chlore (pur, exempt d'oxygène) sur le protochlorure et à mesurer le dégagement de chaleur qui accompagne cette réaction; mais cette opération présente des difficultés pratiques assez grandes, dont j'ai déjà signalé les principales, et d'ailleurs ce procédé ne présente pas de sécurité absolue, ainsi que l'a montré M. Berthelot [*Agents d'oxydation et de réduction* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. V, p. 318)].

J'ai employé une méthode détournée en prenant comme agent d'oxydation l'oxygène libre. Les difficultés pratiques sont bien moindres, puisqu'on n'a plus à éviter la présence de l'oxygène, et d'autre part la réaction est

parfaitement déterminée. Je l'ai décrite avec détail dans la première Partie de ce travail.

Pour déduire de la chaleur dégagée dans cette réaction la chaleur dégagée par la transformation du protochlorure en sesquichlorure, j'ai employé les deux cycles de réaction suivants :

État initial : Cr^2Cl^2 solide + Cl gaz
+ O gaz + H gaz + 12 NaO étendue,

État final : Cr^2O^3 dissous dans 9NaO étendue
+ 3NaCl étendu + HO liquide.

Premier cycle.

Cr^2Cl^2 anhydre + Cl gaz = Cr^2Cl^3 anhydre..........	$+x$
Cr^2Cl^3 anhydre + Aq = Cr^2Cl^3 dissous (état spécial).	+35,9
Cr^2Cl^3 dissous dans cet état + 12NaO dissous = 3NaCl dissous + Cr^2O^3 dissous dans 9NaO....	+27,2
H gaz + O gaz = HO liquide......................	+34,5
Total..........	x + 97,6

Deuxième cycle.

Cr^2Cl^2 anhydre + Aq = Cr^2Cl^2 dissous.............	+18,6
Cr^2Cl^2 dissous + O gaz = Cr^2Cl^2O dissous..........	+50,4
H gaz + Cl gaz + Aq = HCl dissous................	+39,3
Cr^2Cl^2O dissous + HCl dissous (état spécial).......	+ 0,6
(Cr^2Cl^2O + HCl) dissous + 12NaO dissous = 3NaCl dissous + Cr^2O^3 dissous dans 9NaO.....	+28,1
Total..........	+137,0

La plupart de ces nombres ont été déjà donnés dans le courant de ce travail; la détermination des autres ne présentant aucune difficulté spéciale, je me borne à les donner sans commentaires :

$$x = 137 - 97,6 = 39,4.$$

Ainsi donc $1^{éq}$ de chlore gazeux Cl = 35,5, en se fixant sur Cr^2Cl^2 solide, dégage $+39^{Cal},4$. C'est là un dégage-

ment de chaleur considérable. Ce nombre de calories est en effet du même ordre que ceux qui accompagnent la fixation de $1^{éq}$ de chlore sur le fer et les métaux de cette famille (¹). Ce résultat ainsi que celui que j'ai trouvé pour la fixation de l'oxygène par le même protochlorure dénotent chez ce composé une activité de combinaison comparable à celle d'un corps simple, et expliquent ses propriétés réductrices si remarquables.

En utilisant une partie des mêmes cycles, on peut calculer facilement le dégagement de chaleur qui accompagne la fixation du chlore sur le protochlorure dissous, en se rappelant que l'état du chlorure ainsi obtenu est identique à l'état du sesquichlorure anhydre dissous. On trouve ainsi :

Cr^2Cl^2 dissous + Cl gaz
= Cr^2Cl^3 dissous (état spécial) .... $+56^{Cal},7$

Je rappelle que dans les mêmes conditions on a

Cr^2Cl^2 dissous + O gaz = Cr^2Cl^2O dissous .... + 50,4

Remarque I. — *États moléculaires de l'oxyde de chrome.* — Dans les expériences primitives, l'oxyde de chrome était précipité par une quantité de soude équivalente (3NaO); or, pour que l'identité finale des états fût réalisée dans les deux cycles, il fallait que l'oxyde de

(¹) Voici quelques termes de comparaison :

$Cr^2Cl^2 + Cl = Cr^2Cl^3$ solide + 39,4
$Fe^2Cl^2 + Cl = Fe^2Cl^3$ solide + 14

Mn + Cl = MnCl solide + 56
Zn + Cl = ZnCl solide + 48,6
Fe + Cl = FeCl solide + 41
Ni + Cl = NiCl solide + 37,3
Co + Cl = CoCl solide + 38,2

On voit quelle différence énorme doit exister entre les propriétés réductrices du protochlorure de chrome, et celles du protochlorure de fer.

chrome précipité, dans ces conditions, du sesquichlorure, fût dans le même état moléculaire que l'oxyde précipité de l'oxychlorure.

Pour comparer ces deux oxydes, j'ai mesuré leur chaleur de dissolution dans l'acide chlorhydrique *immédiatement* après leur précipitation. J'ai trouvé :

Cr^2O^3 (précipité de Cr^2Cl^3) + 3 HCl dissous........ $+ 20^{Cal},7$
Cr^2O^3 (précipité de Cr^2Cl^2O) + 3 HCl dissous....... $+ 14^{Cal},2$

Ainsi donc ces deux oxydes ne sont pas identiques; mais la différence dans les chaleurs de neutralisation de ces deux oxydes tient à ce fait très curieux que, *tandis que le premier se combine avec* $3^{éq}$ *d'acide chlorhydrique, le second ne se combine qu'avec* $2^{éq}$. En effet, j'ai trouvé

Cr^2O^3 (précipité de Cr^2Cl^2O) + 2 HCl dissous........ $+ 14,1$

Pour amener ces deux oxydes de chrome à un état identique, j'ai eu recours à l'action d'un excès de soude, action signalée par M. Berthelot (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. I, p. 102). J'ai étudié méthodiquement cette action. J'ai fait agir sur $1^{éq}$ du premier oxyde successivement $3^{éq}$, $6^{éq}$, $9^{éq}$ de soude; $9^{éq}$ suffisent pour le dissoudre; si l'on neutralise alors la soude par l'acide chlorhydrique, on reprécipite le sesquioxyde de chrome, mais un sesquioxyde modifié. J'ai reconnu que $9^{éq}$ de soude, c'est-à-dire la quantité nécessaire à la dissolution du sesquioxyde, amenaient celui-ci à un état définitif; en effet, quel que soit l'excès de soude ajouté en plus de $9^{éq}$, la soude étant ensuite neutralisée d'abord et l'oxyde ainsi reprécipité, on a toujours ensuite

Cr^2O^3 + 3 HCl dissous............. $+ 9^{Cal},9$

Quant à l'oxyde précipité de l'oxychlorure Cr^2Cl^2O, j'ai reconnu que $3^{éq}$ de soude suffisent pour le dissoudre et

l'amener au même état final que le précédent. J'ai trouvé en effet, après sa reprécipitation,

$$Cr^2O^3 + 3HCl \text{ dissous} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad + 10^{Cal},2$$

L'usage des deux cycles précédents se trouve ainsi justifié.

Mais, chose remarquable et que je me borne à signaler maintenant, *l'oxyde de chrome ainsi modifié, qu'il provienne du sesquichlorure ou de l'oxychlorure, ne se combine plus désormais qu'avec* $2^{éq}$ *d'acide chlorhydrique*, au moins dans les premiers temps [1].

En résumé, j'ai rencontré dans cette étude différentes variétés d'oxyde de chrome :

1° L'une est précipitée de la dissolution de l'une quelconque des deux variétés isomériques de sesquichlorure solide, ou bien d'un sel violet de chrome par une quantité équivalente de soude 3 NaO.

Il est caractérisé par ce fait qu'il se combine avec $3^{éq}$ d'acide chlorhydrique. En effet, traité immédiatement après sa précipitation par $2^{éq}$ d'acide chlorhydrique, il s'y dissout en dégageant $+12^{cal},5$; un troisième équivalent ajouté immédiatement s'y combine en dégageant $+8^{Cal},2$ et donne une dissolution de sesquichlorure bleu violet.

2° Un autre oxyde est précipité de même de l'oxychlorure Cr^2Cl^2O (formé par l'oxydation du protochlorure CrCl) par $2^{éq}$ de soude. Il est caractérisé par ce fait qu'il ne se combine qu'avec $2^{éq}$ d'acide chlorhydrique. En effet, traité immédiatement après sa précipitation par $2^{éq}$ d'acide, il dégage $+14,1$; l'addition d'un troisième équivalent ne produit pas de chaleur sensible. On a une solution verte.

---

[1] Lœwel, dans son Mémoire *Sur les oxydes de chrome*, a étudié aussi la modification que fait subir à l'oxyde de chrome le fait de sa dissolution par la soude, et il pense que cette modification consiste dans un changement de la capacité de saturation de l'oxyde, mais sans en donner toutefois de preuve certaine.

3° Les deux oxydes précédents, traités par un excès de soude capable de les dissoudre, puis reprécipités en neutralisant cette soude, fournissent un troisième oxyde qui dégage avec $2^{éq}$ d'acide $+ 10^{Ca}$ et qui ne dégage pas de chaleur avec un troisième équivalent.

4° L'oxyde des sels verts de chrome, autres que les chlorures, se comporte comme les deux dernières variétés, c'est-à-dire qu'il ne fixe que $2^{éq}$ d'acide; mais je n'ai pu l'obtenir à un état de pureté suffisant pour pouvoir donner sa chaleur de neutralisation exactement.

Je me borne à signaler ces faits qui ne se rattachent qu'indirectement à cette étude.

Remarque II. — *Constitution des liqueurs résultant de l'action de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique sur le protochlorure de chrome.* — De la discussion des réactions utilisées dans les cycles précédents on peut encore déduire des conclusions intéressantes.

Considérons en effet la réaction

$$Cr^2Cl^2O(1^{éq} = 10^{lit}) + HCl(1^{éq} = 2^{lit}) \dots\dots\dots\dots + 0^{Cal},6$$

Le faible dégagement de chaleur qui accompagne cette réaction nous fait voir que, *en liqueur étendue*, l'acide chlorhydrique ne se combine pas sensiblement avec l'oxychlorure Cr^2Cl^2O qui provient de l'oxydation du protochlorure.

J'ai fait voir que, dans les mêmes conditions, l'oxychlorure Cr^2Cl^2O, préparé en dissolvant le sesquioxyde normal Cr^2O^3 dans $2^{éq}HCl$ seulement, dégageait par l'addition d'un 3e équivalent $+ 8^{cal},2$.

La différence entre ces deux oxychlorures de même composition tient à ce qu'ils correspondent à deux variétés de sesquioxyde dont la capacité de saturation est différente.

J'ai fait voir également que, lorsqu'on réalisait cette même réaction, en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans une *solution saturée* de protochlo-

rure oxydé Cr^2Cl^2O, on obtenait un précipité de sesquichlorure gris Cr^2Cl^3, 13HO, lequel correspond au sesquioxyde normal triacide.

Le groupement des éléments s'opère donc différemment suivant que la réaction s'effectue en liqueur étendue ou en liqueur concentrée, en présence d'une faible quantité d'acide ou en présence d'un grand excès d'acide.

J'ajouterai qu'on arrive à la même conclusion en renversant l'ordre des actions de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire en oxydant le mélange préalablement fait de protochlorure et d'acide chlorhydrique

$$(Cr^2Cl^2 + HCl).$$

J'ai fait voir que, si l'on réalise cette réaction en liqueur concentrée, on obtient le sesquichlorure vert isomère du précédent, et correspondant comme lui au même sesquioxyde normal.

Mais, en effectuant cette réaction en liqueur étendue, on arrive au même résultat que dans le cas précédent, c'est-à-dire à un mélange d'oxychlorure Cr^2Cl^2O et d'acide chlorhydrique HCl.

En effet, j'ai constaté : 1° que l'oxydation d'un mélange $Cr^2Cl^2 + HCl$ dégage la même quantité de chaleur, aux erreurs près d'expérience, que le protochlorure seul Cr^2Cl^2 qui donne l'oxychlorure Cr^2Cl^2O; 2° la dissolution ainsi obtenue, traitée par la soude, donne le même dégagement de chaleur que la dissolution $Cr^2Cl^2O + HCl$.

Remarque III. — *Chaleur d'oxydation des sels de protoxyde de chrome.* — J'ai déterminé directement la chaleur de transformation du protochlorure de chrome en sesquichlorure. Cette donnée pourra servir de base pour étudier la chaleur de passage des sels de protoxyde de chrome aux sels de sesquioxyde correspondants. Il suffira de réaliser dans le calorimètre des doubles décompositions entre un sel de protoxyde de chrome et d'autres sels.

CONCLUSIONS.

Dans la première Partie de ce travail, consacrée au protochlorure de chrome, j'ai décrit un ensemble de procédés qui simplifient la préparation et le maniement de ce corps jusqu'à présent si difficile à obtenir.

J'ai décrit successivement :

Une réaction nouvelle et rapide pour obtenir le protochlorure dissous ;

Un procédé simple pour l'obtenir cristallisé ;

Un système de dessiccation à l'abri de l'air, qui est applicable à tous les corps altérables au contact de l'air, qui permet de les dessécher, de les manier avec une grande simplicité sans le secours d'appareils spéciaux ;

Un nouveau procédé de préparation du protochlorure anhydre ;

Un chlorhydrate de protochlorure de chrome

$$(CrCl)^3, HCl, 13HO$$

que j'ai rencontré dans la préparation du protochlorure.

J'y ai joint plusieurs données thermochimiques que je réunirai plus loin.

Dans cette première Partie, qui n'est qu'un préambule, je n'ai eu nullement en vue l'étude des propriétés du protochlorure ; j'ai eu seulement pour but d'indiquer les procédés nouveaux de préparation que j'ai utilisés pour l'étude des relations du protochlorure avec le sesquichlorure, qui se trouvent exposées dans le courant de la seconde Partie.

La deuxième Partie de ce travail, qui est la principale, est consacrée à l'étude du sesquichlorure de chrome, de ses états isomériques, de ses relations avec le protochlorure.

J'y ai démontré l'existence de deux états isomériques du sesquichlorure de chrome hydraté cristallisé : le *sesquichlorure vert* et le *sesquichlorure gris* ayant la même composition $Cr^2Cl^3, 13HO$.

J'ai donné pour le sesquichlorure vert *cristallisé,* déjà connu mais difficile à obtenir, un procédé commode et rapide de préparation, ainsi que plusieurs modes nouveaux de production.

On ne connaissait le sesquichlorure gris qu'à l'état dissous. J'ai donné, pour l'obtenir à l'état cristallisé, deux procédés de préparation ainsi que plusieurs modes de production nouveaux pour l'obtenir en dissolution.

J'ai étudié à l'aide des données thermiques les relations de ces deux isomères, les circonstances et les lois de leurs transformations réciproques l'un dans l'autre, les conditions de la stabilité de leurs dissolutions, et j'ai fait voir que les données de l'expérience étaient conformes aux prévisions de la Thermochimie.

Cette étude méthodique des transformations des dissolutions des deux isomères m'a permis de donner l'explication de faits multiples, contradictoires, sans lien apparent, épars dans les Mémoires de différents chimistes, en les reliant entre eux et les faisant entrer dans un même cadre.

Passant en revue un certain nombre de réactions de différente nature qui donnent naissance à des dissolutions de sesquichlorure, j'ai fait voir qu'il fallait rattacher toutes ces dissolutions, si différentes qu'elles fussent en apparence, à ces deux types uniques.

J'ai montré l'étroite parenté de ces deux isomères, en faisant voir qu'ils se rattachaient à un même oxyde de chrome, l'oxyde des sels violets de sesquioxyde de chrome, et j'ai montré également qu'il n'y a aucun lien entre le sesquichlorure vert cristallisé et ce que l'on appelle l'état vert des sels de chrome. A cette occasion, j'ai indiqué la constitution de ces composés, en faisant voir qu'ils correspondent à une variété biacide de sesquioxyde. J'ai montré pourquoi, dans les mêmes conditions, le sesquichlorure ne donnait pas naissance à un composé analogue, mais dans quelles conditions on pouvait l'obtenir.

A côté de cette nouvelle variété de sesquioxyde de chrome, j'ai décrit incidemment deux autres variétés également biacides, réservant d'ailleurs l'étude de ces différentes variétés pour un travail spécial.

Dans le courant de ce travail, j'ai rencontré l'explication du fait si curieux découvert par M. Peligot, de l'action dissolvante exercée par le protochlorure de chrome sur le sesquichlorure anhydre; j'en ai indiqué le mécanisme et démontré que le sesquichlorure anhydre, pour se dissoudre, devait passer par l'état transitoire de protochlorure.

Enfin j'ai rencontré également des chlorhydrates de sesquichlorure de chrome, mais dont je n'ai pu donner la composition exacte.

La plupart de ces résultats ont été obtenus en prenant pour base les mesures thermochimiques. Aussi, au cours de ce travail, ai-je déterminé plusieurs données thermiques, dont la principale est la chaleur de transformation du protochlorure de chrome en sesquichlorure. Voici les plus importantes :

Chaleurs de formation.

Cr^2Cl^2 sol. + Cl gaz	= Cr^2Cl^3 anhydre..................	+ 39,4
Cr^2Cl^2 diss. + Cl gaz	= Cr^2Cl^3 diss. (état spécial)..........	— 56,7
Cr^2Cl^2 diss. + O gaz	= Cr^2Cl^2O dissous.................	+ 50,4

Chaleurs de dissolution et d'hydratation.

Cr Cl sol. + Aq	= Cr Cl dissous....................	+ 9,3
Cr Cl, 4 HO + Aq	= Cr Cl dissous....................	+ 1
Cr Cl sol. + 4 HO liq.	= Cr Cl, 4 HO cristallisé..............	+ 8,3
Cr Cl sol. + 4 HO sol.	= Cr Cl, 4 HO cristallisé..............	+ 5,4
Cr^2Cl^3 anhydre + Aq	= Cr^2Cl^3 dissous (état spécial).......	+ 35,9
Cr^2Cl^3, 13 HO vert + Aq	= Cr^2Cl^3 vert dissous................	— 0,04
Cr^2Cl^3, 13 HO gris + Aq	= Cr^2Cl^3 gris dissous...............	+ 12,02
Cr^2Cl^3 anhyd. + 13 HO sol.	= Cr^2Cl^3, 13 HO vert cristallisé.......	+ 21,3
Cr^2Cl^3 anhyd. + 13 HO sol.	= Cr^2Cl^3, 13 HO gris cristallisé.......	+ 18,6

Chaleurs de transformation isomérique.

Cr^2Cl^3 13HO vert solide	$= Cr^2Cl^3$ 13HO gris solide............	—	2,7
Cr^2Cl^3 vert étendu	$= Cr^2Cl^3$ gris étendu..................	+	9,4

Chaleurs de neutralisation des oxydes de chrome.

Cr^2O^3 normal (oxyde des sels violets) + 3HCl étendu............	+	20,7
Cr^2O^3 biacide (provenant de CrCl oxydé) + 2HCl étendu........	+	14,1
Cr^2O^3 biacide (oxyde modifié par excès de NaO) + 2HCl étendu..	+	10,0

MÉTHODE POUR MESURER EN LONGUEURS D'ONDE DE PETITES ÉPAISSEURS;

Par M. J. MACÉ DE LÉPINAY.

« Un rayon de lumière, a dit M. Fizeau ([1]), avec ses séries d'ondulations d'une ténuité extrême, mais parfaitement régulières, peut être considéré comme un micromètre naturel de la plus grande perfection, particulièrement propre à déterminer des longueurs extrêmement petites. » On peut ajouter que la longueur d'onde d'une radiation déterminée fournit un étalon de longueur absolument invariable (du moins dans le vide), et, chose plus précieuse encore, que tout laboratoire de Physique se trouve avoir à sa portée.

De là découle le programme des recherches dont la première partie fait l'objet du présent Mémoire. Je me suis proposé en effet de trouver une méthode d'une grande exactitude pour mesurer, en fonction de la longueur d'onde d'une radiation déterminée, l'épaisseur d'une lame réfringente quelconque, ne dépassant pas quelques millimètres.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II, p. 143; 1864.

De pareilles mesures me paraissent présenter une importance particulière par leur application à la détermination rapide et précise du pas de la vis d'un sphéromètre ([1]).

Toutefois ces mesures optiques ne peuvent conduire à des déterminations absolues, qu'à la condition essentielle de connaître avec précision la valeur absolue de la longueur d'onde qui sert ainsi d'étalon provisoire. Tel est le but des recherches qui seront exposées dans un second Mémoire.

Méthode.

Parmi les divers phénomènes d'interférence qui peuvent être utilisés pour mesurer, en longueurs d'onde, de petites épaisseurs, les franges de Newton me parurent devoir être rejetées, comme ne permettant pas de mesurer commodément des épaisseurs dépassant une fraction assez petite de millimètre.

Il en est de même, pour d'autres raisons, de l'ingénieuse méthode de M. Mouton ([2]), fondée sur l'observation des franges de Fizeau et Foucault. Outre qu'elle n'est pas générale, puisqu'elle ne s'applique qu'à des lames biréfringentes convenablement taillées, les données numériques nécessaires pour son emploi (valeurs absolues de la différence $n' - n$ des deux indices) ne sont guère connues, pour le quartz en particulier, qu'à quelques millièmes près.

([1]) Cette application a été faite effectivement par M. Benoît, adjoint au Bureau international des Poids et Mesures, à un sphéromètre récemment construit pour le Bureau par Brunner frères, et sensible au $\frac{1}{5000}$ de millimètre. Partant de trois épaisseurs, de 1^{cm} environ, mesurées par la méthode décrite plus loin (ce sont les trois dimensions du cube dont il sera question dans le deuxième Mémoire), il a trouvé, pour la valeur à 5° du pas de la vis de cet instrument, les trois nombres suivants, parfaitement concordants :

$$0^{mm},499177, \quad 0^{mm},499182 \quad \text{et} \quad 0^{mm},499170,$$

([2]) *Journal de Physique*, 1re série, t. VIII, p. 393; 1879.

La méthode adoptée repose sur l'emploi des franges de Talbot, dont M. Mascart a fait ressortir tous les avantages ([1]). Imaginons que sur le trajet de l'une des moitiés du faisceau de rayons parallèles qui sortent du collimateur d'un spectroscope, on interpose une lame transparente à faces bien parallèles jusqu'aux bords, et normales aux rayons lumineux qui la traversent. Au point de croisement des fils du réticule, que nous supposerons coïncider avec une région du spectre caractérisée par la longueur d'onde λ, viennent se superposer deux faisceaux qui ont parcouru, entre la fente et la croisée des fils, deux chemins optiquement inégaux, différant de $(n-1)e$, n étant l'indice et e l'épaisseur de la lame transparente. Si cette différence de marche est égale à $p\frac{\lambda}{2}$, *p étant un nombre entier impair quelconque,* l'extinction sera complète, et la croisée des fils coïncidera avec le milieu d'une frange noire. On a donc, en général, pour les radiations qui correspondent aux milieux des franges sombres qui sillonnent le spectre, la relation

$$(1) \qquad 2\frac{n-1}{\lambda}e = p,$$

p étant un nombre entier impair qui croît de deux unités en passant d'une frange à la suivante, du rouge au violet ([2]).

La relation (1) nous fournit une méthode très précise pour mesurer l'épaisseur e de la lame étudiée, à la condition de déterminer la longueur d'onde λ correspondant à

([1]) *Journal de Physique,* 1re série, t. I, p. 177; 1872, et *Annales de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. VI, p. 26; 1877.

([2]) Je rappellerai que, pour obtenir les franges de Talbot, il est nécessaire, lorsque la lame retardatrice est placée entre le collimateur et la lunette, de l'introduire du côté de l'extrémité rouge du spectre. Dans le cas d'un réseau, elle doit être placée du même côté que le spectre observé.

l'une quelconque des franges, de connaître l'indice correspondant n, et enfin de pouvoir déterminer *sans ambiguïté* le numéro d'ordre p de chaque frange [1]. On obtiendra de la sorte autant de valeurs de l'épaisseur que l'on aura observé de franges, et l'on en prendra la moyenne.

L'épaisseur ainsi calculée e se trouve exprimée en fonction de la même unité de longueur que les longueurs d'onde. Si, en particulier, nous admettons provisoirement pour la longueur d'onde de la raie D_2, *dans l'air à la pression normale et à la température* 0°, le nombre $5,8880 \times 10^{-5}$ cent., trouvé par Fraunhofer et adopté par M. Mascart, nous exprimerons l'épaisseur en fonction d'une unité que nous appellerons brièvement, avec M. Mouton, le centimètre de Fraunhofer. L'épaisseur de la lame, en fonction de la longueur d'onde, dans le vide [2], de la raie D_2 sera

$$E = \frac{e}{5,8897 \times 10^{-5}}.$$

Dans le cours de ce travail, nous appliquerons cette méthode à la mesure de lames de quartz. Nous n'en utiliserons que les rayons ordinaires, afin d'être à l'abri des erreurs possibles d'orientation des faces par rapport à l'axe optique.

---

(1) On sait que la méthode générale indiquée par Fizeau et Foucault pour cette détermination consiste à observer au minimum deux franges : l'une λ dans le rouge, l'autre λ_1 à l'autre extrémité du spectre. Si q est le nombre de franges comprises, on a les relations

$$2\,\frac{n-1}{\lambda}\,e = p \quad \text{et} \quad 2\,\frac{n_1-1}{\lambda_1}\,e = p + 2q,$$

suffisantes pour calculer p. On verra plus loin comment j'ai pu simplifier cette méthode.

(2) L'indice de l'air, à 0°, sous la pression normale étant égal à 1,000292.

Données numériques.

Le degré de précision que cette méthode permet d'atteindre dépend essentiellement de l'exactitude des données numériques qui servent de point de départ, longueurs d'onde et indices. Celles qui ont été utilisées dans ce travail sont réunies dans les deux Tableaux suivants :

TABLEAU I.

Longueurs d'onde (en cent-millièmes de centimètre).

($\lambda_{D_2} = 5,8880 \times 10^{-5}$ cent.)

Raies.	Mascart.	Angström.	Van der Willigen.	Ditschreiner.	Moyennes.
C...	6,5607	6,5609	6,5604	6,5590	6,5607
D_1..	5,8943	5,8940	5,8940	5,8945	5,8941
E...	5,2679	5,2681	5,2682	5,2685	5,2681
b_1...	5,1820	5,1821	5,1823	5,1816	5,1821
F...	4,8598	4,8598	4,8600	4,8597	4,8599

TABLEAU II.

Indices ordinaires du quartz dans l'air à 20°.

(Moyennes, pour chaque angle du prisme, de deux séries de mesure.)

Raies.	Angles A.	Angles B.	Angles C.	Moyennes.
C.........	1,54189	1,54187	1,54186	1,54187
$\frac{D_1 + D_2}{2}$...	1,54420	1,54421	1,54421	1,54421
E.........	1,54716	1,54715	1,54714	1,54715
b_1.........	1,54764	1,54764	1,54762	1,54763
F.........	1,54966	1,54966	1,54965	1,54966

Pour les longueurs d'onde, la concordance entre les nombres obtenus par les trois premiers observateurs (rapportés à la même unité de longueur) peut être considérée comme complète. Par contre, les résultats obtenus par Ditschreiner paraissent beaucoup moins exacts; aussi

n'a-t-on pas cru devoir les faire intervenir dans le calcul des moyennes. Les nombres admis (dernière colonne du Tableau) peuvent être considérés comme exacts, le premier à deux unités près du quatrième ordre décimal, les autres à une unité près du même ordre. Quant aux indices ordinaires du quartz, les divergences très appréciables qui existent entre les nombres obtenus par Rudberg (¹), Mascart (²) et Van der Willigen (³) semblent indiquer que divers échantillons de quartz n'ont pas les mêmes propriétés physiques. Les nombres qui sont inscrits dans le Tableau II ont été obtenus dans des conditions particulièrement favorables au moyen d'un prisme tiré du même bloc de quartz que les lames employées dans tout le cours de ce travail (⁴). Ainsi qu'il ressort de la comparaison des mesures effectuées sur les trois angles du prisme, les indices moyens adoptés peuvent être considérés comme exacts à une unité près du cinquième ordre décimal.

L'indice relatif à la raie D, ayant été mesuré en poin-

(¹) *Poggendorff's Annalen*, t. XIV, p. 45; 1828.

(²) *Annales de l'École Normale supérieure*, t. I, p. 219; 1864.

(³) *Archives du Musée Teyler*, t. II, 3ᵉ fasc., p. 153, et t. III, 1ᵉʳ fasc., p. 34; 1869.

(⁴) Ce prisme, taillé par M. Laurent, possède, grâce aux appareils imaginés par ce constructeur (*Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. II, p. 411) des faces d'une planéité que l'on peut considérer comme parfaite. On a néanmoins jugé utile de recouvrir de papier noir les bords de chaque face sur une largeur de 1ᵐᵐ environ. Je renverrai au Mémoire de M. Cornu (*Annales de l'École Normale supérieure*, 2ᵉ série, t. IX; 1880) au sujet des méthodes employées pour régler : 1° le parallélisme des axes optiques tant de la lunette que du collimateur avec le plan du cercle gradué du goniomètre; 2° leurs tirages. Dans le cas actuel, les corrections pour la courbure des faces, également étudiées par M. Cornu, étaient nulles. On a eu soin, en outre, de contrôler, de 15° en 15°, la division du cercle gradué. Enfin, et quoique le résultat de cette dernière étude fût que les erreurs de graduation étaient partout négligeables, on a, pour atténuer leur influence, effectué, pour chaque angle du prisme, deux séries de mesures correspondant à des orientations rectangulaires du collimateur.

tant le milieu du groupe de ce nom, l'indice correspondant à la raie D_2, seul utilisé, a été calculé par la formule empirique

$$(n - 1,52648)(\lambda - 1,4980 \times 10^{-5}) = 7,789 \times 10^{-7},$$

à laquelle j'ai été conduit par analogie avec les formules d'interpolation employées par M. Cornu (*loc. cit.*), et qui représente fidèlement les résultats des expériences. L'indice ainsi calculé a pour valeur

$$n = 1,54422.$$

Corrections de température et de pression.

Les épaisseurs calculées par la formule (1), dans laquelle les valeurs de n et de λ sont extraites ou déduites des Tableaux I et II, ne sont qu'approchées. La formule exacte est en effet

$$(2) \qquad 2\,\frac{(N_t - \nu_{t,H})\,e_t}{\Lambda} = 2\,\frac{(N_t - \nu_{t,H})(1 + \mu t)\,e_0}{\Lambda} = p,$$

dans laquelle N_t est l'indice ordinaire du quartz, par rapport au vide, à la température t de l'expérience; $\nu_{t,H}$ l'indice de l'air par rappport au vide, à cette même température et à la pression atmosphérique actuelle; μ le coefficient moyen de dilatation de o à t de la lame, dans la direction normale aux faces; Λ la longueur d'onde, dans le vide, en centimètres de Fraunhofer, de la frange observée; et enfin e_0 l'épaisseur de la lame, à 0°, en fonction de cette même unité.

L'emploi de cette formule exacte (2) serait assez pénible; on peut l'éviter de la manière suivante.

Remarquons tout d'abord que l'influence de la pression atmosphérique a été, dans tout le cours de ces expériences, d'autant plus négligeable, que l'on n'a pu opérer que par des journées extrêmement claires, et que la salle dans laquelle les mesures ont été effectuées n'est qu'à 25^m au-

dessus du niveau de la mer. La pression a donc toujours été très voisine de la pression normale [1].

Pour étudier l'influence de la température, considérons le seul cas pour lequel toutes les données numériques nécessaires sont connues, celui d'une frange dont le milieu coïnciderait avec la raie D_2. On a, dans ce cas, pour des *lames de quartz parallèles à l'axe* et pour des températures voisines de 20°,

$$e_0 = p\,\frac{5{,}8897 \times 10^{-5}}{1{,}08896}\,(1 - 3{,}95 \times 10^{-6}t)\ (^2).$$

Comparons l'épaisseur exacte ainsi calculée avec celle que donnerait la formule (1) pour cette même radiation :

$$e = p\,\frac{5{,}8880 \times 10^{-5}}{1{,}08844}.$$

On voit que l'on est en droit de faire usage de la formule (1) pour calculer l'épaisseur approchée e_γ à la con-

---

(1) A une pression qui différerait de 2 centimètres de mercure de la pression normale ne correspondrait, pour l'épaisseur cherchée, qu'une erreur relative de $\frac{1}{140000}$.

(2) D'après les données numériques déterminées par MM. R. Benoît et Dufet (*Journal de Physique*, 2e série, t. III; 1884). On a admis en particulier, pour l'indice de l'air, la formule donnée par M. Benoît

$$\nu_t = 1{,}0002921 - 1{,}071 \times 10^{-6}\,t,$$

et non celle qui résulterait des expériences de M. Mascart (*Annales de l'École Normale supérieure*, 2e série, t. VI; 1877)

$$\nu_t = 1{,}0002927 - 1{,}119 \times 10^{-6}\,t.$$

Il est à remarquer, en effet, que c'est par l'observation des franges de Talbot que M. Dufet a étudié les variations des indices du quartz avec la température. Il s'est donc trouvé mesurer directement par l'expérience les valeurs de l'expression $(N_t - \nu_t)(1 + \mu t)$ pour diverses températures. Pour retrouver les valeurs de cette expression qui résultent de ses expériences, il était nécessaire de faire usage des données numériques qu'il a adoptées pour en calculer les résultats. On a admis $\mu = 1{,}369 \times 10^{-5}\,t$, au voisinage de 20°, en corrigeant une erreur manifeste d'impression qui s'est glissée dans son travail.

dition de multiplier le résultat obtenu par le facteur de correction

$$a = \frac{e_0}{e} = 0,99981\,(1 - 3,95 \times 10^{-6}\,t).$$

En réalité, la valeur de a étant, à 20°, $a = 0,99973$, il m'a paru plus commode de poser

$$(3) \qquad Y = \frac{1}{0,99973}\,\frac{2(n-1)}{\lambda}$$

et de calculer les épaisseurs approchées par la formule

$$(4) \qquad p = Ye.$$

Le facteur de correction devient alors

$$(5) \qquad b = 1,00008\,(1 - 3,95 \times 10^{-6}\,t)$$

et reste toujours très voisin de l'unité.

On trouverait de même que, dans le cas de lames perpendiculaires à l'axe, le facteur de correction, lorsqu'on fait usage de la même formule (4), a pour valeur

$$(6) \qquad c = 1,00008\,(1 + 2,29 \times 10^{-6}\,t).$$

Ce mode de calcul et de correction n'est en réalité correct que pour les radiations très voisines de la raie D_2. Toutefois, en l'absence des données numériques qui seraient nécessaires, on a dû adopter les mêmes formules pour toutes les radiations du spectre qui ont été utilisées.

Remarquons que la quantité Y, définie par la relation (3), est une fonction continue de la longueur d'onde, dont les valeurs entières impaires représentent les numéros d'ordre des franges de Talbot que donne, à 20°, une lame de quartz ayant, à 0°, une épaisseur égale à un centimètre de Fraunhofer.

Il nous sera avantageux de considérer également pour une lame de quartz donnée, à une température donnée, la quantité p comme une fonction continue de la longueur d'onde, dont *les valeurs entières impaires* représentent

les numéros d'ordre des franges de Talbot auxquelles donne naissance cette lame à la température considérée.

Description des appareils.

L'appareil spectroscopique employé est un goniomètre de Brunner donnant les 10″ d'arc et, par estime, les 5″, sur la plate-forme duquel était fixé un réseau au $\frac{1}{500}$ de millimètre, fourni par les mêmes constructeurs ([1]). Ce dernier présentait quelques défauts; mais le faisceau de lumière solaire qui le traversait n'ayant que $2^{mm},2$ de largeur environ, il fut facile de trouver par tâtonnements la région la plus régulière et de marquer sur la plate-forme la position correspondante du réseau. La lumière éclairante était la lumière solaire, renvoyée par un héliostat muni d'un prisme à réflexion totale en quartz. Les mesures, qui ont porté uniquement sur les régions les plus voisines des raies C, D_2, b_1 et F, ont été effectuées en utilisant, pour la première le second, pour les autres le troisième spectre de diffraction.

Les lames étudiées, de forme rectangulaire, étaient fixées sur un obturateur en laiton, percé d'une ouverture centrale carrée, qui pouvait recouvrir l'objectif du collimateur. Elles étaient maintenues en haut et en bas par deux réglettes de laiton parallèles, vissées sur l'obturateur, à égale distance de son centre, de telle sorte que les épaisseurs mesurées correspondissent, pour chaque lame, à une région parfaitement définie. On eut soin, à cet effet, de régler chaque fois le faisceau lumineux de manière qu'il fût coupé en parties égales par le bord de la lame, et tombât sur elle à la moitié de la hauteur de l'ouverture rectangulaire.

([1]) Ainsi que le fait remarquer M. Cornu (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VII, p. 10; 1886), « les réseaux sont d'un emploi si facile et atteignent un pouvoir dispersif si considérable, qu'on doit, dans l'état actuel de la construction du spectroscope, les préférer de beaucoup aux prismes pour le spectre visible ».

La température était donnée par un thermomètre dont le réservoir était placé le plus près possible des lames. On ne peut sans doute connaître ainsi qu'approximativement leur température, mais à une erreur de 1° ne correspond qu'une erreur relative de $\frac{1}{250000}$ sur l'épaisseur mesurée.

Quant à la méthode d'autocollimation employée pour amener les lames à être normales à l'axe optique de la lunette, lorsque ce dernier se confondait avec l'axe optique du collimateur, elle est trop connue pour qu'il soit nécessaire de la décrire.

Dans les conditions précédemment indiquées et malgré l'énorme dispersion du réseau employé, il serait difficile de mesurer directement des épaisseurs supérieures à 2^{mm}; car l'observation des franges au voisinage de la raie F deviendrait rapidement impossible. Encore fut-il nécessaire, pour pouvoir atteindre avec sécurité cette limite, c'est-à-dire pour pouvoir éviter toute hésitation dans le calcul des numéros d'ordre des franges, de contrôler au préalable, par des mesures effectuées avec une lame plus mince (1^{mm} environ), et pour les quatre régions utilisées du spectre, les valeurs correspondantes de la fonction

$$Y = \frac{1}{0,99973} \frac{2(n-1)}{\lambda},$$

valeurs qui doivent servir de base au calcul de toutes les expériences.

Expériences préliminaires. — Marche et calcul des expériences.

La marche suivie dans ces expériences préliminaires est identique à celle adoptée pour toutes les autres; je la décrirai donc à ce sujet avec quelques détails.

La lame de quartz qui a été utilisée est perpendiculaire à l'axe et a environ 1^{mm} d'épaisseur. Pour faire disparaître les irrégularités que les faces les plus parfaites présentent

toujours près des bords [1], on la coupa en deux par un trait de diamant, et l'on utilisa le milieu du bord ainsi coupé de l'un des fragments.

En vue de simplifier tout à la fois les observations et les calculs, cette lame a été mesurée tout d'abord au moyen d'un sphéromètre de Perreaux, dont le pas, déterminé par la méthode de M. Mouton, fut trouvé égal à 0,996 centimètre de Fraunhofer. L'épaisseur approchée de la lame est 0,0998 centimètre.

On déduit de cette épaisseur, pour les valeurs approchées de la fonction

$$p = Ye\ [2],$$

correspondant aux raies C, D_2, b_1 et F, d'après les moyennes inscrites dans les Tableaux I et II :

Raies.	Valeurs de p.	Différences.
C.........	1649,01	
		196,36
D_2........	1845,37	
		264,52
b_1........	2109,89	
		148,22
F.........	2258,11	

Les valeurs de p ainsi obtenues ne sont guère exactes, en valeurs absolues, qu'à $\frac{1}{1000}$ à $\frac{2}{1000}$ près; mais leurs différences le sont à un degré suffisant pour permettre d'appliquer la méthode suivante, qui m'a paru très rapide et très sûre, et qui a été appliquée dans tous les cas.

L'observation des franges de Talbot a été limitée aux seules franges les plus voisines des raies C, D_2, b_1 et F, en évitant toutefois de pointer celles d'entre elles qui se trouvaient trop voisines d'une raie spectrale; car elles auraient pu paraître élargies ou déplacées en se confondant avec elles. Le réseau étant à cet effet réglé approximativement

---

[1] Cette lame n'avait d'ailleurs pas été taillée en vue de ces expériences.

[2] p et Y étant considérés, ainsi qu'il a été dit plus haut, comme des fonctions continues de la longueur d'onde.

au minimum de déviation pour la raie étudiée, on visait tout d'abord cette dernière, rendue visible en interceptant par un petit écran l'une, puis l'autre moitié [1] du faisceau lumineux qui sort du collimateur (on fait ainsi disparaître les franges). On enlevait ensuite cet écran et l'on visait deux franges, l'une moins, l'autre plus réfrangible que la raie étudiée, mais l'une et l'autre très voisines de cette dernière. Chacune de ces observations était répétée deux fois, la première en déplaçant la lunette de droite à gauche, la seconde, en la déplaçant de gauche à droite. On terminait en observant de nouveau la position de la raie dans les mêmes conditions qu'au commencement. La position de chaque frange était donc donnée par deux observations (quatre lectures) et celle de la raie par quatre observations (huit lectures) dont on prenait les moyennes.

Je citerai, comme exemple numérique, les résultats moyens de l'une des quatre mesures effectuées au voisinage de la raie C :

	° ′ ″
Raie C	122.17.19
Frange x	122.18.55
Frange $x+4$	122.13.19

Désignons par x, *x étant un nombre entier impair*, le numéro d'ordre de la moins réfrangible des deux franges observées; celui de la seconde (deuxième frange plus réfrangible que la première) est alors $x+4$. Ces deux franges étant très voisines et comprenant la raie étudiée, nous pourrons calculer par interpolation la valeur de la fonction $p = Ye$ correspondant à la raie C. On trouve ainsi

$$p = x + 1,14.$$

Quatre séries d'expériences semblables ont donné, comme moyennes, les résultats suivants :

---

(1) Afin d'éliminer l'influence des défauts du réseau. Lorsque ces deux lectures différaient de plus de 20″, on rectifiait la position du réseau sur la plate-forme du goniomètre.

Raies.	Valeurs moyennes de p.
C............	$x + 1,14$
D_2............	$y + 1,68$
b_1............	$z + 0,44$
F............	$t + 0,83$

Les quantités x, y, z, t, qui figurent dans ce Tableau, sont des *nombres entiers impairs* qu'il s'agit de déterminer. On aurait pu, à cet effet, employer la méthode générale de Fizeau et Foucault et compter les franges intermédiaires, ce qui reviendrait à déterminer directement les valeurs de $y - x$, $z - y$, $t - z$. Ces observations, très pénibles, sont en réalité inutiles. De l'identification des valeurs de p inscrites dans les deux Tableaux ci-dessus résultent en effet les relations approchées

$$y - x = 195,82,$$
$$z - y = 265,76,$$
$$t - z = 147,83.$$

On sait, d'autre part, que ces trois différences sont des *nombres entiers pairs*. Leurs valeurs exactes se trouvent donc déterminées sans ambiguïté, et l'on doit admettre

$$y = x + 196,$$
$$z = y + 266 = x + 462,$$
$$t = z + 148 = x + 610.$$

Nous n'avons plus dès lors à déterminer qu'une seule inconnue x, que nous savons être un nombre entier impair, voisin de celui qui est donné par

$$x + 1,14 = 1649,01,$$
$$x = 1647,87.$$

La méthode suivante, adoptée à cet effet dans tout le cours de ce travail, présente sur toute autre l'avantage de faire intervenir toutes les observations.

Admettons tout d'abord $x = 1647$, et par suite $y = 1843$,

$z = 2109$, $t = 2257$. Nous déduirons de cette hypothèse les valeurs de p correspondant aux quatre raies étudiées et, pour chacune d'elles, nous pourrons calculer l'épaisseur par la formule $p = Ye$. Nous obtiendrons ainsi quatre valeurs de l'épaisseur qui devront être sensiblement égales si notre hypothèse est exacte et, dans le cas contraire, varieront régulièrement avec la longueur d'onde. Or, en supposant successivement $x = 1647$, $x = 1649$ et $x = 1651$, nous obtenons les résultats suivants :

Épaisseurs calculées.

Raies.	$x = 1647$.	$x = 1649$.	$x = 1651$.	Valeurs de p ($x = 1649$).
C.........	0,099747	0,099869	0,099990	1650,14
D_2.........	0,099762	0,099870	0,099979	1846,68
b_1.........	0,099779	0,099873	0,099968	2111,44
F.........	0,099788	0,099876	0,099965	2259,83

Il suffit de jeter un coup d'œil sur ce Tableau pour se convaincre que la seule valeur admissible est $x = 1649$. L'épaisseur cherchée (sans correction de températures, inutile dans le cas actuel) est donc

$$e = 0,099872 \text{ cent.}$$

Les divergences sensibles que présentent les quatre valeurs de l'épaisseur inscrites dans la troisième colonne du Tableau précédent ne peuvent être attribuées uniquement aux erreurs d'expérience. On les retrouve, en effet, de même sens et de même ordre de grandeur dans le cas de toutes les mesures d'épaisseurs dont il sera parlé plus loin, lorsque, pour effectuer les calculs, on part des mêmes valeurs de Y qui ont été admises jusqu'ici [1]. On

(1) Ces divergences se trouvent notablement atténuées lorsqu'on admet pour indices du quartz les moyennes des mesures effectuées par Rudberg, M. Mascart et Van der Willigen.

doit donc les attribuer, en grande partie du moins, à l'inexactitude de ces dernières.

Mais les résultats même que nous avons obtenus nous permettent de calculer des valeurs de Y, pour les quatre raies étudiées, plus exactes, du moins *en valeurs relatives* (tel était, on le sait, le but de ces expériences préliminaires). Il nous suffira à cet effet, pour chaque raie, dans la relation

$$p = Ye,$$

de remplacer p par la valeur trouvée (dernière colonne du Tableau précédent) et e par l'épaisseur moyenne, 0,099872 centimètre. On trouve ainsi :

Valeurs de log Y.

Raies.	D'après les Tableaux I et II.	Calculées.
C	4,2180922	4,2180772
D_2	4,2669540	4,2669479
b_1	4,3251287	4,3251351
F	4,3546141	4,3546321

Ce sont les valeurs de log Y, ainsi calculées, inscrites dans la dernière colonne de ce Tableau, dont j'ai fait exclusivement usage dans la suite. Il est important de remarquer que leur emploi, d'après le mode même de leur calcul, conduira nécessairement aux mêmes résultats que celui des valeurs primitives de log Y (deuxième colonne du même Tableau). L'avantage capital qu'il présentera sera de permettre de déterminer chaque fois, et sans ambiguïté, les valeurs de x, y, z, t.

Application à des lames de 2^mm^, 4^mm^ *et* 6^mm^.

Afin de mettre en évidence le degré de sensibilité que comporte la méthode des franges de Talbot, je citerai ici les résultats de l'étude de trois lames de quartz, parallèles

à l'axe, qui devaient servir d'auxiliaires pour les recherches qui font l'objet du deuxième Mémoire. Ces lames, taillées par M. Laurent, possèdent des faces qui sont, à un haut degré de perfection, *planes* et *parallèles*. On a jugé utile néanmoins, ainsi qu'on l'avait fait dans les expériences précédentes, de n'en utiliser que la partie centrale. A cet effet, chacune d'elles, après avoir été complètement achevée et amenée à la forme d'un carré de $2^{cm},5$ de côté, fut coupée en deux morceaux égaux, la ligne de séparation étant parallèle à l'axe optique. Les mesures d'épaisseur sont toutes relatives au milieu du bord coupé. Nous désignerons ces lames par les symboles L. 2, L'. 2; L. 4, L'. 4; L. 6 et L'. 6. On n'a utilisé que trois d'entre elles.

On a pu facilement ramener leurs mesures à celles d'épaisseurs ne dépassant pas 2^{mm}. La série des expériences fut à cet effet : 1° mesure directe de L. 2; 2° mesure de la différence d'épaisseur L. 4 — L. 2; 3° mesure de la différence d'épaisseur L. 6 — L. 4.

Le Tableau suivant résume les résultats obtenus. Chacun des nombres qui y figurent est la moyenne de quatre séries de mesures :

Raies.	L. 2.	L. 4 — L. 2.	L. 6 — L. 4.
	c	c	c
C..............	0,200801	0,198793	0,199551
D_2.............	0,200798	0,198791	0,199555
b^1.............	0,200798	0,198787	0,199548
F..............	0,200800	0,198790	0,199547
Moyennes....	0,200799	0,198790	0,199550
Températures.	16°,3	16°,2	16°,1

On déduit de là, toutes corrections faites,

$$\begin{aligned} & \qquad\quad \text{cent.} \\ (L.2)_0 &= 0,200802 \\ (L.4)_0 &= 0,399595 \\ (L.6)_0 &= 0,599148 \end{aligned}$$

Conclusion.

La conclusion de ces recherches ressort immédiatement de l'examen de ces dernier nombres. Ils montrent en effet que *le degré de précision que la méthode des franges de Talbot permet d'atteindre est uniquement limité par le degré d'exactitude avec lequel sont connues les données numériques qui servent de point de départ.*

Si nous voulons apprécier le degré réel de précision obtenu, il nous suffira de comparer les quatre épaisseurs de la lame de 1^{mm}, calculées en partant des valeurs non corrigées de la fonction Y (expériences préliminaires). L'écart moyen de la moyenne est égal au $\frac{1}{37000}$ de la valeur de cette dernière. D'autre part, si nous appliquions les règles connues du Calcul des probabilités (en supposant leur emploi permis dans le cas de quatre nombres seulement), on trouverait que l'erreur probable relative est de $\frac{1}{74000}$ seulement. Le degré réel d'approximation que l'on peut atteindre par cette méthode est vraisemblablement supérieur à la première de ces deux limites.

RECHERCHES SUR LA VÉGÉTATION. SUR LES CARBONATES DANS LES PLANTES VIVANTES;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

Les recherches d'ensemble que nous avons entreprises sur la formation des principes immédiats des plantes nous ont conduits à examiner celle des carbonates, les plus simples des sels organiques, signalés dès le commencement de ce siècle. Elles tendent à en établir la diffusion considérable, sinon même universelle, dans le règne végétal, et elles jettent un jour nouveau sur les phénomènes de res-

piration et d'oxydation accomplis dans les tissus végétaux : en effet, ceux-ci ne renferment pas seulement de l'acide carbonique libre, éliminable par l'action de la diffusion ou du vide, mais aussi de l'acide carbonique combiné, susceptible d'intervenir dans les échanges qui ont lieu entre les plantes et l'atmosphère ambiante.

Nous allons parler d'abord des méthodes d'analyse que nous avons employées ; puis nous examinerons la proportion des carbonates dans diverses espèces de plantes et à diverses périodes de leur végétation.

L'influence des fermentations et surtout celle des dédoublements de certains principes, analogues aux éthylcarbonates, sur la formation des carbonates sera ensuite mise en évidence; elle jette un grand jour sur l'origine des carbonates et même sur celle de l'acide carbonique formé dans les végétaux.

Nous montrerons enfin les conséquences de la présence des carbonates dans les végétaux : tant au point de vue de l'activité donnée aux phénomènes d'oxydation, que des rapports de volume entre l'oxygène exhalé et l'acide carbonique absorbé, et nous expliquerons l'origine de l'excès d'hydrogène contenu dans les tissus des plantes.

1. Méthodes d'analyse.

On prend une plante, on la divise en ses parties essentielles : tige, racines, feuilles, inflorescences. On opère au besoin sur un certain nombre de pieds, de façon à constituer des échantillons moyens. Une portion de ceux-ci sert à doser l'eau et au besoin les cendres. La marche de ces dosages a été exposée par nous dans un autre travail (ce *Recueil*, 6e série, t. V, p. 395 à 398) Une autre portion de la plante fraîche est employée, sans aucun délai, à doser les carbonates, tant solubles qu'insolubles, aux différentes périodes de leur évolution. On doit opérer de suite, pour prévenir les fermentations.

On élimine d'abord l'acide carbonique libre ([1]), en faisant le vide à plusieurs reprises, sur la plante totale ou sur quelqu'une de ses parties, sans y ajouter d'eau. A cette fin, la plante est introduite dans un petit ballon de 200^{cc} à 250^{cc}; on y fait le vide, puis on laisse rentrer de l'air et l'on répète quatre fois cette opération.

Cela fait, on introduit dans le ballon, par aspiration, une quantité d'eau tiède capable de le remplir jusqu'au bas du col; on ajoute à la suite les tubes destinés à absorber la vapeur d'eau et l'acide carbonique. On fait alors barboter dans le liquide du ballon un peu d'air, pour vérifier la marche de l'appareil.

A ce moment, on y introduit 10 centimètres d'acide chlorhydrique, à l'aide d'un entonnoir à robinet dont la tubulure plonge dans l'eau.

On chauffe doucement et l'on maintient une légère ébullition pendant une demi-heure environ, en entretenant un barbotage continu d'air (privé d'acide carbonique), lequel entraîne à mesure l'acide carbonique mis en liberté.

Celui-ci traverse d'abord un petit serpentin ascendant, refroidi et destiné à condenser la majeure partie de l'eau vaporisée; puis un gros tube à ponce sulfurique, qui le dessèche, un petit tube de même nature, destiné à vérifier par sa pesée la dessiccation complète; la pesée ne doit accuser aucune augmentation. Puis vient un tube à boules de Liebig, suivi d'un tube à potasse solide; l'augmentation de poids de ces deux derniers représente l'acide carbonique.

On obtient ainsi l'acide carbonique total des carbonates de la plante, tant solubles qu'insolubles.

Pour doser l'acide carbonique des carbonates solubles, on plonge dans l'eau bouillante, de façon à l'immerger, la plante contusée ou quelqu'une de ses parties, suivant

([1]) La moitié de l'acide des bicarbonates est éliminée en même temps.

les cas. On maintient au voisinage de l'ébullition pendant une heure environ; puis on filtre et l'on exprime aussi rapidement que possible. La liqueur claire est introduite dans un ballon; on fait le vide au-dessus de celui-ci, en le plaçant sous une cloche, puis on procède comme ci-dessus. On obtient aussi l'acide carbonique des carbonates solubles. En le retranchant de l'acide total, défini plus haut, la différence représente les carbonates insolubles.

Observons ici que le dosage des carbonates solubles est très délicat, et moins sûr que celui de l'acide total, à cause de l'altération rapide des principes des plantes. Aussi ne doit-il être accepté que sous bénéfice d'inventaire dans un certain nombre de cas. Nous avons même dû y renoncer plusieurs fois, un commencement de la décomposition du jus étant manifeste.

2. Étude des plantes à diverses époques de la végétation.

Nous avons dosé les carbonates sur plusieurs espèces végétales, telles que :

Le *Chenopodium quinoa*, plante choisie comme terme de comparaison avec la formation de l'acide oxalique, spécialement étudiée par nous dans cette espèce;

Le *Rumex acetosa* (Oseille), intéressant par la présence de l'acide oxalique et par la forte acidité de ses jus;

L'*Oxalis stricta*, plante également riche en acide oxalique;

Le *Tropæolum majus* (Capucine);

L'*Amarantus caudatus*, choisi en raison de la présence des azotates dans ses tissus et de l'étude antérieure que nous en avons faite sous ce rapport.

Le *Mesembrianthemum cristallinum*, remarquable par la dose énorme d'eau qu'il renferme.

Voici les résultats observés :

I. — *Chenopodium quinoa* (Chénopodées).

Cette espèce a été suivie depuis les débuts de sa végétation jusqu'à la marcescence finale.

1. 18 *mai.* — Débuts de la végétation.

On opère sur 32 pieds.

1 pied moyen pèse :

A l'état normal	4gr,3457
A l'état sec	0gr,4752

Soit 815 parties d'eau pour 100 parties de matière sèche.

Par les procédés ci-dessus définis, on a trouvé pour l'acide carbonique des carbonates non éliminable au moyen du vide :

	Poids absolu.	Pour 100 parties de plante supposée sèche.
Plante totale..................	0gr,00265	0,55
Dans l'extrait aqueux.........	0gr,00054	0,11

Il résulte de ces nombres (en centièmes) :

Acide carbonique des carbonates solubles...	0,11
Acide des carbonates insolubles............	0,44

Le rapport des deux est 4 : 1.

2. 12 *juin.* — La plante s'est développée régulièrement. On opère sur 21 pieds.

Un pied moyen pèse :

A l'état normal	29gr,238
A l'état sec..................	4gr,513

Voici les poids des diverses parties de la plante :

	1 pied humide.	1 pied sec.	Poids relatif en centièmes (sec).	Poids de l'eau pour 100 parties de chaque portion de la plante.
	gr	gr		
Racines	1,5476	0,5011	11,1034	208
Tiges	15,6523	2,0019	44,3586	681
Feuilles	11,4547	1,9186	42,5127	496
Inflorescences (très peu développées).	0,5833	0,0914	2,0253	558
	29^{gr},2379	4^{gr},5130	100,0000	547

Voici maintenant l'acide carbonique des carbonates :

	Acide total. Poids absolu.	Acide total. Poids relatif.	Acide des carbonates solubles. Poids absolu.	Acide des carbonates solubles. Poids relatif.	Acide des carbonates insolubles. Poids relatif.
	gr				
Racines	0,00346	0,69	»	»	0,69
Tiges.............	0,01322	0,66	0^{gr},00116	0,05	0,61
Feuilles...........	0,00124	0,06	»	»	»
Inflorescences.....	»	»	»	»	»
Plante totale...	0^{gr},01792	0,40	0^{gr},00116	0,03	0,37

On voit que la presque totalité des carbonates, soit dans la tige, soit dans la racine, est insoluble à ce moment.

3. La végétation étant très active à cette époque, nous avons répété les dosages dix jours plus tard.

Voici les poids des diverses parties de la plante. Moyenne de 10 pieds :

	1 pied humide.	1 pied sec. Poids absolu.	1 pied sec. Poids relatif sec.
	gr	gr	
Racines...........	4,3	1,4138	8,35
Tiges	65,2	8,339	49,27
Feuilles..........	39,5	6,6162	39,09
Inflorescences.....	3,55	0,5562	3,29
Une plante totale.	112^{gr},55	16^{gr},9252	100,00

Voici maintenant l'acide carbonique des carbonates. On a dosé seulement l'acide total, lequel était presque entièrement sous forme insoluble :

	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Racines...........	0,00073	0,05
Tiges..............	0,02650	0,31
Feuilles...........	0,00226	0,03
Inflorescences......	0,00017	0,03
Plante totale....	0gr,02966	0,175

Les carbonates, à ce moment, sont principalement concentrés dans la tige; ce qui montre qu'ils ne viennent pas du sol.

4. 17 *juillet*. — La floraison est en pleine activité. Poids des diverses parties de la plante. Moyenne de 3 pieds :

	1 pied humide.	1 pied sec. Poids absolu.	1 pied sec. Poids relatif sec.	Poids de l'eau pour 100 parties de chaque portion.
	gr	gr		
Racines	25,0	7,2175	8,98	246
Tiges	270,0	46,8180	58,30	476
Feuilles	96,6	16,9146	21,06	471
Inflorescences..	55,0	9,3500	11,66	488
	446gr,6	80gr,3001	100,00	455

Voici maintenant l'acide carbonique des carbonates :

	Acide total. Poids absolu.	Acide total. Poids relatif.	Acide des carbonates solubles. Poids absolu.	Acide des carbonates solubles. Poids relatif.	Acide des carbonates insolubles. Poids relatif.
	gr		gr		
Racines	0,00229	0,03	0,0017	0,02	0,01
Tiges	0,02566	0,05	0,0099	0,02	0,03
Feuilles	0,00354	0,02	?	»	»
Inflorescences......	0,01305	0,14	0,0705	0,07	0,07
Plante totale.....	0gr,04454	0,05	»	»	»

L'extrait des feuilles a fourni une dose d'acide carbonique soluble plus grande que l'acide total; ce qui accusait un commencement de fermentation. On a donc écarté le nombre obtenu.

L'accroissement des carbonates solubles par rapport aux carbonates insolubles, pendant cette période, est très sensible. Le poids absolu des carbonates a peu varié dans la tige, bien que le poids de celle-ci soit devenu sept fois aussi considérable.

5. 19 *octobre*. — Cette analyse répond au terme de la végétation, la plante s'étant desséchée et ayant perdu ses feuilles :

	1 pied humide.	1 pied sec. Poids absolu.	1 pied sec. Poids relatif sec.	CO^2 absolu des carbonates.	CO^2 relatif.
Racines...	13gr,4	5gr,449	15,59	0gr,0065	0,11
Tiges	70,0	29,505	84,41	0,0443	0,15
	83gr,4	34gr,954	100,00	0gr,0508	0,14

En somme, les carbonates sont en dose faible dans le *Chenopodium quinoa :* cette dose a diminué comme valeur relative depuis 55 dix-millièmes jusqu'à 14, du début à la fin de la végétation. Les carbonates solubles ont un peu augmenté comme dose relative, sans atteindre cependant la valeur des carbonates insolubles. Quelque faibles que soient ces doses, il est facile d'établir qu'elles sont susceptibles d'exercer une influence marquée sur le rapport des gaz, oxygène et acide carbonique, mis en jeu dans les fonctions des végétaux. Nous reviendrons sur ce point.

II. — *Rumex acetosa* (Oseille, Polygonées).

On a pris soin d'opérer par semis, afin d'étudier les débuts de la végétation. Deux analyses ont été faites sur cette plante, l'une aux débuts, l'autre à l'époque de son développement. Elle est remarquable non seulement par

la présence des oxalates en abondance, mais spécialement par celle de l'acide oxalique libre, corps dont la présence dans les mêmes cellules est incompatible avec celle des carbonates.

1. 8 *juin*. — On a opéré sur 50 pieds, plante totale :

		Sec.	Eau pour 100 p. sec.
1 pied moyen pèse à l'état humide.	0gr,4424	0gr,0472	840

On a trouvé dans un pied moyen :

Acide carbonique des carbonates.

Total.		Acide des sels solubles.		Acide des sels insolubles.	
Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
0gr,00014	0,29	0gr,00004	0,08	0gr,00010	0,21

Les carbonates sont ici surtout à l'état insoluble.

2. 26 *juin*.

On a opéré sur 70 pieds. On a trouvé d'abord :

	1 pied		Poids relatif sec.	Poids de l'eau pour 100 parties sec.
	humide.	sec.		
	gr	gr		
Racines....................	0,3914	0,0726	16,28	439
Pétioles et grosses nervures.	1,3785	0,1313	29,45	950
Limbes et feuilles..........	2,6828	0,2419	54,27	1045
Une plante totale...	4gr,4527	0gr,4458	100,0	1000

Voici maintenant l'acide carbonique de la plante :

	Acide total.		Acide des sels solubles.		Acide des sels insolubles.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr		gr		gr	
Racines...........	0	0	0	0	0	0
Pétioles, etc......	0,00029	0,22	0,00007	0,05	0,00022	0,17
Limbes, etc.......	0,00155	0,64	0,00034	0,14	0,00121	0,50
Une plante...	0gr,00184	0,42	0gr,00041	0,09	0gr,00143	0,33

Les carbonates sont ici surtout à l'état insoluble. Ils ne sauraient d'ailleurs exister dans une plante dont les liquides sont fortement acides, telle que celle-ci ; à moins de se trouver dans des cellules spéciales. On remarquera qu'il n'y en a pas dans les racines, c'est-à-dire qu'ils ne viennent pas du sol.

III. — *Oxalis stricta.*

C'est encore un végétal générateur d'acide oxalique.

26 *mai.*

		Sec.	Eau pour 100 de matière sèche.
1 pied humide (moyen)..	0^{gr},4679	0^{gr},0826	466

Acide carbonique des carbonates.

Total.		Acide des sels solubles.		Acide des sels insolubles.	
Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
0^{gr},000351	0,42	0^{gr},00005	0,06	0^{gr},000301	0,36

Ici les carbonates sont en majeure partie à l'état insoluble, comme dans le *Rumex acetosa*.

IV. — *Tropæolum majus* (Capucine, Géraniacées).

22 *mai.*

		Sec.	Eau pour 100 sec.
1 pied humide (moyenne)..	1^{gr},0112	0^{gr},1629	520

Acide carbonique des carbonates.

Total.		Acide des sels solubles.		Acide des sels insolubles.	
Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
0^{gr},00126	0,77	0,00130	0,79	0	0

Les carbonates sont donc à l'état soluble dans cette plante, à ce moment de la végétation.

V. — *Amarantus caudatus* (Amarantacées).

Cette plante est importante, à cause de la formation des azotates qui s'y trouvent en dose considérable, principalement dans la tige. Nous avons donc cru utile de doser les carbonates, dans les diverses parties de cette plante. On a opéré le 18 juin, sur 28 pieds.

Voici les données relatives aux poids des différentes portions d'un pied moyen :

	1 pied humide.	1 pied sec.	Poids relatif (sec).	Eau pour 100 p. sec.
	gr	gr		
Racines	0,8214	0,1877	10,53	337
Tiges	4,9017	0,5994	33,62	717
Racines	4,7500	0,8079	45,31	487
Fleurs et inflorescences	1,0303	0,1879	10,54	448
Une plante totale	11gr,5034	1gr,7829	100,0	545

Voici l'acide carbonique des carbonates, dans les différentes parties :

	Acide total.		Acide des sels solubles.		Acide des sels insolubles.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr		gr		gr	
Racines	0,00123	0,65	0,00081	0,43	0,0042	0,22
Tiges	0,00024	0,04	?	»	»	»
Feuilles	0,00075	0,09	?	»	»	»
Inflorescences	0,0	»	»	»	»	»
Plante totale.	0gr,00222	0,12	»	»	»	»

Les carbonates ici sont surtout dans la racine; les deux tiers à l'état soluble, un tiers à l'état insoluble. Quant aux carbonates solubles dans les autres parties, l'altération du jus, malgré toutes les précautions, a été si rapide, que leur dosage est resté incertain.

VI. — *Mesembrianthemum cristallinum.*

Donnons, pour terminer, les résultats obtenus avec le *Mesembrianthemum cristallinum*, plante remarquable par la dose d'eau considérable dont ces tissus sont gorgés.

1. 18 *mai*. — 62 pieds.

1 pied humide moyen pèse $0^{gr},4697$; sec, $0^{gr},0189$; eau pour 100 parties sèches, 2385.

Acide carbonique des carbonates.

Poids absolu, $0^{gr},00009$; soit 0,48 centièmes; entièrement à l'état de sels solubles.

2. 9 *juin*. — 15 pieds.

	1 pied			Eau
	humide.	sec.	Poids relatif (sec).	pour 100 p. sec.
	gr	gr		
Racines	0,1748	0,0443	6,7966	294
Tiges et feuilles.	15,9466	0,6075	93,2034	2524
1 pied moyen.	$16^{gr},1214$	$0^{gr},6518$	100,0000	2373

Acide carbonique des carbonates.

Racines	Nul.	
Tiges et feuilles...........	$0^{gr},00214$	0,35 centièmes

Il se trouve entièrement dans la partie soluble.

3. 8 — *juillet*. Moyenne de 5 pieds.

	1 pied			Eau
	humide.	sec.	Poids relatif (sec).	pour 100 p. sec.
	gr	gr		
Racines	1,374	0,4457	8,39	208
Tiges............	78,400	4,0532	30,85	1834
Feuilles	240,600	8,6375	65,76	2685
Plante totale...	$320^{gr},374$	$13^{gr},1364$	100,00	2338

Acide carbonique des carbonates.

	Total.		Sels solubles.		Sels insolubles.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr		gr		gr	
Racines........	0,00020	0,04	0,00021	0,04	0,0	0,0
Tiges	0,00339	0,08	0,00219	0,05	0,00320	0,03
Feuilles	0,01203	0,13	0,01210	0,13	0,0	0,0
Plante totale.	0gr,01559	0,12	0gr,1450	0,11	0gr,0032	0,01

Les carbonates sont encore ici à l'état soluble presque en totalité : ce qui correspond à la grande richesse de la plante en eau.

4. 19 *octobre*.

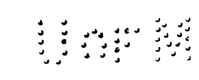
Mesembrianthemum cristallinum (en bon état).

	1 pied humide.	1 pied sec.	Poids relatif sec.	Eau pour 100 p. sec.
	gr	gr		
Racines........	0,92	0,294	1,19	213
Tiges..........	157,25	15,756	63,74	900
Feuilles	166,70	8,668	35,07	1824
	324gr,87	24gr,718	100,00	1314

Acide carbonique des carbonates. Total :

	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	
Racines	0,0004	0,13
Tiges...........	0,0497	0,31
Feuilles	0,0631	0,72
Plante totale..	0gr,1132	0,45

Il résulte de ces analyses que les carbonates abondent surtout dans les feuilles; leur dose absolue a toujours été croissante depuis les commencements de la plante. Mais la dose relative dans la plante totale a passé par un minimum :



soit 0,12 centièmes, au moment de la grande activité de la végétation commençante (8 juillet), pour se relever ensuite à son chiffre originel (0,45 au lieu de 0,48). Les analyses du *Chenopodium quinoa* ont offert une oscillation du même genre. Mais la répartition des carbonates y était fort différente, circonstance liée avec leur insolubilité dans le *Chenopodium;* tandis qu'ils sont surtout à l'état soluble dans le *Mesembrianthemum.*

3. Influence des fermentations et des dédoublements sur le dosage et sur la formation de l'acide carbonique des végétaux.

La dose de l'acide carbonique combiné change rapidement dans les jus extraits des plantes, sous l'influence du temps et de la chaleur, et ces changements jettent un certain jour sur l'origine des carbonates dans les végétaux. Aussi avons-nous cru utile d'en faire l'objet de quelques recherches. Elles ont été exécutées principalement sur le *Chenopodium quinoa.*

1° *Acide carbonique libre.* — Rappelons d'abord que la plante fraîche renferme, indépendamment de l'acide carbonique combiné, une certaine dose d'acide carbonique libre, provenant des oxydations intérieures. C'est ce que montrent les dosages suivants :

24 *juin.* — Dosages immédiats :

Chenopodium quinoa.

		CO^2 dosé avant ébullition.		CO^2 après ébullition de quelques minutes.	
Poids des parties.	Sec.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr	gr		gr	
Racines	1,4138	0,00305	0,21	0,00073	0,05
Tiges.............	8,339	0,0541	0,64	0,02650	0,31
Feuilles	6,6162	0,0870	0,13	0,00226	0,03
Inflorescence... ..	0,5562	0,00164	0,29	0,00017	0,03
Une plante totale.	16gr,9252	0g,06749	0,40	0gr,02966	0,175



D'après ces dosages, les racines, feuilles, inflorescences de cette plante contenaient principalement de l'acide carbonique libre; tandis que dans la tige l'acide carbonique avant l'ébullition était à peu près double de l'acide combiné : ce qui paraît répondre à des bicarbonates.

2° *Accroissement de l'acide carbonique pendant la conservation.* — Si la plante est conservée sous l'eau pendant quelques jours, à la température ordinaire, la dose de l'acide carbonique augmente.

	CO^2 pour 100 parties de tige sèche (sans ébullition préalable)		
	au début.	après trois jours.	après cinq jours.
Tiges de *Chenopodium quinoa* macérées dans 40 fois leur poids d'eau environ (24 juin).	0,64	1,87	2,55

	CO^2 pour 100 parties de feuilles sèches (sans ébullition préalable)			
	au début.	après un jour.	après cinq jours.	après huit jours.
Feuilles du *Chen. quinoa* macérées dans 40 fois leur poids d'eau. On dose l'acide carbonique dans le jus filtré......	0,13	0,44	1,66	2,04

3° *Fermentations.* — Cet accroissement dans la dose de l'acide carbonique est dû en grande partie aux fermentations alcooliques et analogues. En effet, si l'on fait bouillir le jus pendant une heure, la dose de l'acide carbonique combiné n'y éprouve pas ensuite de variation sensible, du moins pendant les premiers jours.

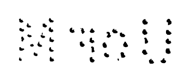
	CO^2 pour 100 parties de feuilles supposées sèches (après ébullition préalable)		
	après deux jours.	après sept jours.	après neuf jours.
Feuilles macérées dans 40 fois leur poids d'eau, etc. Jus filtré au moment de l'analyse......	0,20	0,16	0,16

Ceci s'explique, si l'on remarque que les ferments ont été détruits par l'ébullition.

4° *Carbonates formés par dédoublement.* — Non seulement l'acide carbonique libre augmente dans les jus conservés; mais il peut arriver que les carbonates croissent aussi, en raison du dédoublement de certains principes. C'est ce que montrent les dosages suivants, effectués sur les mêmes échantillons, après une ébullition qui a expulsé l'acide libre.

	CO^2 pour 100 parties de tige sèche (dosé chaque fois après une ébullition préalable de quelques minutes)			
	au début.	après trois jours.	après cinq jours.	après huit jours.
Tiges du *Chenopodium quinoa*, macérées dans 40 fois leur poids d'eau........	0,31	0,61	0,94	»
	au début.	après un jour.	après cinq jours.	après huit jours.
Feuilles du *Chenopodium quinoa*, traitées comme ci-dessus, etc............	0,03	0,32	0,29	0,41

L'acide des carbonates ainsi formés doit être ajouté à l'acide carbonique libre, si l'on veut se représenter le phénomène total.



5° *Action décomposante de l'eau.* — La dose des carbonates contenus dans une plante augmente également dans certains cas, sans fermentation et par la seule influence de l'eau, à mesure que l'on prolonge la durée de l'ébullition :

	CO^2 pour 100 parties de tige supposée sèche		
	après ébullition de quelques minutes.	après 45 minutes d'ébullition.	après 90 minutes d'ébullition.
Tiges du *Chenopodium quinoa* (24 juin).....	0,31	0,58	0,69

4. Principes éthérés produisant de l'acide carbonique et des carbonates.

Il résulte de ces observations que les végétaux renferment certains principes susceptibles de se dédoubler sous l'influence des ferments naturels, en produisant des carbonates (ou plutôt des bicarbonates) alcalins. Ils se dédoublent de la même manière, sans fermentation et sous la seule influence d'une ébullition prolongée. Ces résultats sont conformes à ce que nous savons des combinaisons éthérées contenues dans les liquides organiques, et de leur dédoublement par hydratation. C'est ainsi que l'un de nous a montré que les vins vieux renferment une dose d'acides éthérés, tartrovinique, malovinique, etc., qui peut s'élever jusqu'à la moitié de l'acide tartrique libre [1]. Ces acides ne sont pas précipitables immédiatement sous forme de crème de tartre.

Mais, si l'on chasse l'alcool et si on laisse l'eau chaude agir seule, les conditions de l'équilibre éthéré étant détruites, les acides viniques se décomposent assez vite, et régénèrent notamment de l'acide tartrique libre ; de façon à fournir par évaporation une dose de bitartrate de po-

---

(1) Ce Recueil, 4e série, t. V, p. 200, 218, 225.

tasse supérieure parfois de moitié à celle qu'ils fournissaient avant leur altération.

De même, et l'analogie est ici plus étroite encore, les lichens tinctoriaux renferment l'acide orsellique, dédoublable sous la seule influence de l'eau et de la chaleur en orcine et acide carbonique

$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Acide orsellique.}} = \underbrace{C^{14}H^{8}O^{2}}_{\text{Orcine.}} + \underbrace{C^{2}O^{2}}_{\text{Acide carbonique.}}$$

Les sels alcalins des acides de cet ordre sont pareillement susceptibles de fournir des bicarbonates en se décomposant :

$$C^{16}H^{7}KO^{8} + H^{2}O^{2} = C^{14}H^{8}O^{4} + C^{2}O^{4}, KO, HO.$$

5. Réaction de l'acide carbonique libre sur les sels alcalins et les acides faibles.

Observons, pour ne rien omettre, qu'une portion des bicarbonates solubles contenus dans les plantes peut résulter de l'action de l'acide carbonique libre, préexistant dans ces plantes ou produit par des actions physiologiques, sur les sels alcalins formés par des acides faibles. Mais cette portion ne saurait augmenter par ébullition; elle doit plutôt diminuer, par suite du départ de l'acide carbonique qui concourait à tenir en équilibre les acides faibles.

6. Influence des carbonates alcalins sur les oxydations organiques.

La présence des bicarbonates dans les plantes présente une importance majeure, au point de vue des réactions qu'elles éprouvent de la part de l'oxygène de l'air. En effet, c'est en présence des bicarbonates alcalins que les actions oxydantes s'exercent sur les jus végétaux neutres, aussi bien que sur le sang des animaux. L'état même de dissocia-

tion des bicarbonates dissous tend à former dans les liqueurs des carbonates alcalins proprement dits, en présence desquels l'oxydation devient beaucoup plus énergique. Ce phénomène se produit surtout lorsque l'acide carbonique est éliminé à froid, au contact d'une atmosphère illimitée; comme il arrive lors de la formation de l'acide ulmique et des ulmates alcalins, qui altèrent si rapidement le bois au contact de certaines exsudations des arbres. Les mêmes conditions sont encore réalisées pendant l'ébullition des jus, et elles concourent à la coloration et à l'altération rapide des extraits végétaux.

Rappelons d'ailleurs que l'accroissement d'énergie des oxydations dans les milieux alcalins est lié avec le dégagement de chaleur plus grand qui résulte de l'union des acides formés avec les alcalis, toutes les fois que ces acides dégagent ainsi plus de chaleur que l'acide carbonique; l'un de nous a déjà développé ce point de vue à plusieurs reprises [1]: c'est là une conséquence des principes thermochimiques.

7. Échanges gazeux des plantes avec l'atmosphère.

L'existence des carbonates dans les tissus des plantes, sous une dose très notable et qui peut s'élever jusqu'à près d'un centième de leur poids, ainsi que l'existence des principes dédoublables avec formation d'acide carbonique, apporte des données nouvelles à un problème de Physiologie végétale souvent controversé : nous voulons parler des échanges qui se font entre l'acide carbonique, emprunté à l'atmosphère, et l'oxygène expiré, par le fait de la fonction chlorophyllienne.

On sait que les volumes des deux gaz sont sensiblement égaux, relation fondamentale qui caractérise le phéno-

[1] *Sur la force des matières explosives*, t. I, p. 315, 320. — *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. VII, p. 177.



mène. Cependant on a observé des oscillations sensibles de part et d'autre.

Or il ne saurait en être autrement, en raison de l'existence des bicarbonates dans les tissus végétaux. D'une part, ces bicarbonates dissous tendent à exhaler, par dissociation, une partie de leur acide carbonique, qui vient accroître l'acide carbonique de l'atmosphère ambiante. Ce phénomène, indépendant de l'exhalaison d'oxygène, se produit surtout avec les tissus riches en bicarbonate : il doit être le plus fréquent. Mais il peut arriver aussi que le bicarbonate, déjà dissocié en partie pendant une autre période de la vie végétale, reprenne dans un milieu convenable quelque dose d'acide carbonique : phénomène plus rare, mais qui tend à faire varier le rapport au profit de l'oxygène.

8. Influence de l'acide carbonique sur l'excès d'hydrogène contenu dans les végétaux.

Nous avons signalé (p. 101) l'existence dans les plantes de certains principes analogues à l'acide éthylcarbonique et à l'acide orsellique et tels que leur dédoublement peut aboutir à une élimination d'acide carbonique. Ce dédoublement tendrait donc à faire prédominer l'hydrogène dans la composition des tissus végétaux, soit pendant leur vie, soit pendant leur évaporation et dessiccation ; conformément à une opinion récemment émise par M. Schlœsing. En effet, les plantes contiennent souvent un excès d'hydrogène, par rapport à la formule des hydrates de carbone ; et cet excès s'élève dans certains cas jusqu'à près d'un centième du poids de la plante.

Cette conclusion de l'analyse élémentaire est conforme aux analyses immédiates que nous avons faites d'un certain nombre de plantes, telles que les *Amarantus* notamment. Pour montrer le rôle exercé sur un tel excès par les variations de l'acide carbonique, il suffira de dire qu'une

plante peut décomposer plusieurs fois son volume d'acide carbonique, en exhalant un volume égal d'oxygène en une journée. Ces valeurs répondent à un poids de carbone égal à quelques millièmes de celui de la plante : carbone fixé principalement sous la forme d'hydrates de carbone. Or les variations entre le rapport de l'oxygène et de l'acide carbonique peuvent s'écarter de quelques centièmes de l'unité : ce qui répond à quelques cent-millièmes sur le total.

On voit par là qu'il faudrait un temps considérable pour que l'excès d'hydrogène dû à cette cause pût atteindre un centième, valeur qui a été réellement observée.

Sans entrer à cet égard dans une discussion détaillée, il suffira de dire que l'excès d'hydrogène s'explique par nos analyses, même en l'absence des matières grasses, parce qu'il est attribuable aux composés azotés et spécialement aux matières albuminoïdes. En effet, celles-ci renferment environ 3, 5 à 4,0 centièmes d'hydrogène en excès, sur la dose susceptible de changer en eau tout l'oxygène de la matière. Or les plantes que nous avons analysées contenaient, à l'état jeune et avant floraison, jusqu'à 20 et 25 centièmes de principes albuminoïdes ([1]); ce qui donne un excès de 0,7 à 1,0 d'hydrogène pour la plante totale. Un excès de ce genre existe spécialement dans les feuilles, très riches en principes albuminoïdes. La nicotine, alcali exempt d'oxygène, qui existait dans le tabac analysé par M. Schlœsing, tend pareillement à accroître l'excès d'hydrogène. Quant à l'origine de cet excès, il est facile à expliquer, toutes les fois que les plantes tirent leur azote : soit des composés amidés et sels ammoniacaux contenus dans le sol ou dans les engrais, soit de l'ammo-

([1]) Bourrache : graine, 17,0 d'albuminoïdes; végétation commençante, 21,7; floraison, 14,7; fructification, 5,6. — Grande consoude, 27 mai, 25,6. De même le *Rumex acetosa*, etc. — On observe souvent la proportion de 20 centièmes dans la feuille, avant la floraison.



niaque atmosphérique. S'il est tiré des azotates, il est clair que l'excès d'oxygène de ceux-ci doit être éliminé surtout sous forme d'acide carbonique, conformément à ce qui vient d'être exposé.

En résumé, nous avons établi que :

1° Les plantes renferment non seulement de l'acide carbonique libre, mais de l'acide carbonique combiné, sous forme de carbonates et de bicarbonates ;

2° Ces carbonates existent : les uns à l'état insoluble (carbonate de chaux), les autres à l'état soluble (carbonates de potasse, de soude et bicarbonates) ;

3° Les carbonates insolubles dominent dans le *Chenopodium quinoa*. Au moment où la floraison débute, ils se trouvent surtout dans la tige. Le poids absolu des carbonates augmente sans cesse pendant le cours de la végétation ; mais leur poids relatif, ou plutôt celui de l'acide carbonique qu'ils contiennent, diminue de 55 à 5 dix-millièmes, pour remonter jusqu'à 14 vers la fin de la végétation.

4° Le *Rumex acetosa* contient aussi des carbonates, principalement à l'état insoluble, jusqu'à la dose de 42 dix-millièmes (d'acide carbonique), dans les feuilles, à l'exclusion des racines : circonstance rendue plus remarquable par le caractère acide du jus de l'oseille.

5° Le *Mesembrianthemum cristallinum*, plante remarquable par la dose énorme d'eau qu'elle renferme, contient surtout des carbonates solubles, pendant toute la durée de sa végétation. Ils ont prédominé dans les feuilles ; les racines représentant le minimum. La dose absolue a été toujours croissante. Au contraire, la dose relative de l'acide carbonique combiné a passé par un minimum, comme dans le *Chenopodium quinoa*. Elle formait 48 dix-millièmes au début ; elle s'est abaissée à 12, au mois de juillet ; pour remonter à 45, vers la fin de la végétation et sur une plante en parfait état.

6° L'acide carbonique libre peut être dosé séparément de l'acide combiné.

7° L'acide carbonique augmente pendant la conservation des plantes humides, ou placées sous l'eau.

8° Cet accroissement est dû en grande partie à des fermentations.

9° Il se forme aussi des carbonates par des dédoublements proprement dits, résultant d'une simple hydratation opérée à froid.

10° L'action de l'eau bouillante forme également et plus nettement encore des carbonates dans les plantes, par dédoublement.

11° Ces formations résultent de la transformation de certains principes éthérés, analogues aux éthylcarbonates.

12° Les bicarbonates peuvent être aussi formés par l'action de l'acide carbonique libre sur les sels alcalins des acides faibles.

13° Les carbonates alcalins des plantes accélèrent et facilitent les oxydations.

14° Leur formation modifie le rapport entre l'acide carbonique, emprunté à l'atmosphère, et l'oxygène expiré par la fonction chlorophyllienne. Elle concourt à expliquer les oscillations de ce rapport, signalées par divers observateurs.

15° L'élimination de l'acide carbonique des carbonates concourt à produire l'excès d'hydrogène qui existe dans la composition des tissus végétaux, par rapport à la formule des hydrates de carbone; mais son concours à cet égard est minime.

16° Cet excès d'hydrogène s'explique principalement par l'existence des matières albuminoïdes.

On voit, par ce résumé, combien de questions intéressantes sont soulevées et éclaircies par le dosage des carbonates dans les végétaux.

SUR L'ANHYDRIDE TELLUREUX ET SES COMBINAISONS AVEC LES ACIDES;

PAR M. DANIEL KLEIN,
Professeur suppléant à la Faculté des Sciences de Marseille.

Dans un précédent Mémoire, nous avons étudié, en collaboration avec M. Morel, les circonstances de la formation de l'anhydride tellureux et de l'azotate de tellure quand on fait réagir l'acide azotique plus ou moins dilué sur ce métalloïde; nous signalions en même temps ce fait, que l'anhydride tellureux déposé de ses dissolutions acides cristallisait en octaèdres quadratiques, voisins du système régulier, enfin nous terminions par l'étude du sulfate d'anhydride tellureux, dont on n'avait aucune analyse, cette partie de l'étude du tellure n'ayant été qu'effleurée par Berzélius.

DIMORPHISME DE L'ANHYDRIDE TELLUREUX.

L'anhydride tellureux a été obtenu cristallisé de deux manières : 1° par voie humide, d'après la méthode que nous avons décrite dans le précédent Mémoire; 2° par voie sèche (fusion suivie de refroidissement et de décantation de la partie laissée liquide).

1° *Anhydride tellureux préparé par voie humide.*

Nous avons eu occasion, dans une précédente Communication, de signaler que les octaèdres d'anhydride tellureux, préparés par voie humide, appartiennent au système quadratique, et sont voisins de l'octaèdre régulier; ils sont toujours de très petite dimension, et leur mesure directe est impossible.

Quand on les obtient grossis par quelque artifice de pré-

paration, ils sont formés par des octaèdres microscopiques accolés et leur mesure directe ne donne rien.

Toutefois nous avons pu voir sur quelques cristaux que ces octaèdres sont une forme limite de l'octaèdre régulier; leur dièdre est très peu différent de 109°.

Poids spécifique. — Trois déterminations nous ont donné, pour le poids spécifique de l'anhydride tellureux octaédrique à 15°-19°, non corrigé, un nombre voisin de 5,67.

1°	Poids du corps	1gr,449
	Volume du corps	0,256
	Poids spécifique	5,650
2°	Poids du corps	1gr,343
	Volume du corps	0,2365
	Poids spécifique	5,67
3°	Poids du corps	1gr,495
	Volume du corps	0,263
	Poids spécifique	5,68

En décomposant l'azotate de tellure par la chaleur, on obtient de l'anhydride tellureux pulvérulent, d'apparence amorphe; à la façon dont ses particules se comportent vis-à-vis de la lumière polarisée, il est probable qu'on a affaire à des agrégats de très petits cristaux.

Quand on n'a pas dépassé la température de 350°, le produit de cette décomposition est très probablement de l'anhydride tellureux octaédrique, ainsi que le démontre son poids spécifique (5,68).

Poids du corps	1gr,164
Volume du corps	0,205
Poids spécifique	5,68

L'anhydride tellureux se volatilise au rouge vif, et ses vapeurs se condensent à la surface des corps froids sous forme d'une poudre blanche très ténue : nous avons essayé d'en déterminer le poids spécifique, mais les quantités de matière que nous avons pu recueillir sont jusqu'à présent

trop faibles pour nous permettre d'opérer avec quelque précision. Des traces de matière, seulement, sont ainsi volatilisées.

2° *Anhydride tellureux cristallisé par fusion.*

Il se présente sous forme de prismes ou de longues aiguilles dont les faces, légèrement courbes, forment entre elles des angles de 90°. Ces prismes sont très rarement terminés.

Quand on les obtient terminés, ce qui est possible en opérant sur 60^{gr} à 80^{gr} d'anhydride tellureux, dans un grand creuset de platine, on reconnaît qu'ils sont surmontés d'un biseau formé de deux petites facettes dépourvues d'éclat, car elles sont formées de gradins d'accroissement. Toutefois M. Morel, qui a collaboré avec nous pour cette partie de notre travail, a pu voir que l'angle des deux facettes était d'environ 90°.

Ceci nous indique un prisme orthorhombique

$g^1 h^1$	90°
$a^1 g^1$	135 environ
$a^1 a^1$	90 »

$a^1 a^1$ et $a^1 g^1$ ne peuvent être mesurés avec précision, vu le manque d'éclat des facettes a^1.

Poids spécifique. — Nous avons déterminé le poids spécifique de l'anhydride tellureux cristallisé par voie de fusion. Deux déterminations à 0°, non corrigé, nous ont donné, pour ce poids spécifique, le nombre 5,915. Une détermination à 12° nous a donné 5,88.

1°	Poids du corps	$0^{gr},9065$
	Volume du corps	0,1540
	Poids spécifique (non corrigé)	5,88
	Température	12°
2°	Poids du corps	$1^{gr},188$
	Volume du corps	0,201

Température	0°
Poids spécifique (non corrigé)	5,91
3° Poids du corps	0^{gr},651
Volume du corps	0,110
Température	0°
Poids spécifique (non corrigé)	5,92

Nous n'avons trouvé qu'une indication pour le poids spécifique de l'anhydride tellureux : c'est celle que donne le *Dictionnaire de Würtz* (5,93) sans désignation du mode de cristallisation, et en passant sous silence le nom de l'auteur.

Nous signalons plus haut la difficulté qu'il y a à obtenir des cristaux terminés d'anhydride tellureux par voie de fusion : il faut surtout éviter de faire grossir ces cristaux, alors ils deviennent indéterminables, sont formés de prismes accolés et se terminent à la surface du liquide, ou aux parois du creuset de platine dans lequel on opère.

Forme cristalline de l'azotate de tellure.

Dans le précédent Mémoire, nous avons décrit un azotate basique de bioxyde de tellure $(TeO^2)^4, Az^2O^5 + 1,5$ Aq.

Le sel se présentait sous forme d'aiguilles orthorhombiques très fragiles, indéterminables.

Nous avons pu obtenir des cristaux mesurables en opérant sur de grandes masses de solutions azotiques du sel, saturées à chaud, et refroidies très lentement.

M. Morel, chef des travaux de Chimie appliquée à la Faculté des Sciences de Lyon, a pu mesurer ces cristaux; il a obtenu les angles ci-après :

	Observé.	Calculé.
	° ′	° ′
$m : m$	99.18	»
$a^1 : a^1$	74.34	»
$m : h^1$	139.42	»
$a^1 : h^1$	122.14	»

	Observé.	Calculé.
$m : a^1$	114°.12'	114°.5'
$g^3 : h^1$	122.18	»
$g^2 : h^1$	109.32	»

Observation. — La face g^2 est presque linéaire.

HEXATELLURITE DE POTASSIUM $K^2O, 6TeO^2 + 2Aq$.

On sait que les anhydrosels contenant le plus d'anhydride tellureux qu'ait obtenus Berzélius et les chimistes qui ont étudié le tellure sont les tétratellurites.

En essayant de préparer un oxalate double de potassium et d'anhydride tellureux, nous avons obtenu un hexatellurite de potassium.

Nous l'avons préparé en prenant deux molécules de tellurite de potassium, une molécule d'acide oxalique, et mélangeant les solutions des deux substances.

On filtre, on lave sur le filtre, et l'on sèche à 100° : on obtient ainsi un corps, dont la composition est assez exactement représentée par la formule $6TeO^2, K^2O + 2Aq$.

Cette substance fond au rouge sombre en perdant de l'eau; nous l'avons analysée par les méthodes connues.

Deux analyses ont donné les résultats suivants, elles proviennent de deux préparations distinctes :

1° Matière prise, 1gr,522, desséchée à 100° pour chasser l'eau absorbée au contact de l'air, la substance étant très hygrométrique : après dessiccation, poids 1,514; 1gr,514 de matière sèche donne 1gr,057 de tellure, d'où TeO^2 = 1gr,323, et 0gr,233 de sulfate de potassium, d'où 0gr,126 de potasse.

2° Pris 1gr,520 de matière, desséchée à 100°, poids après dessiccation 1gr,515.

1gr,515 de matière sèche donne 1gr,055 de tellure, d'où 1gr,317 d'anhydride tellureux et 0gr,233 de sulfate de potassium, d'où 0gr,126 de potasse.

Dosage de l'eau. — L'eau a été déterminée par calcination.

Matière prise........................ $1^{gr},277$
Perte par calcination................ $0^{gr},038$

La matière a été très légèrement noircie pendant la calcination, elle s'est boursouflée, puis a fondu; au sein de la masse fondue, qui était limpide et jaunâtre, on a trouvé un très petit grain de tellure. C'est que la matière retient une trace à peine dosable d'acide oxalique, un *millième* au plus, dont on ne peut tenir compte au Tableau d'analyse.

Les nombres trouvés ci-dessus correspondent à la composition centésimale suivante :

			Trouvé.	
		Calculé.	I.	II.
$6TeO^2$.....	960	88,06	87,3	86,7
K^2O........	94	8,64	8,3	8,3
2Aq........	36	3,30	3,1	»
Total.....	1090	100,00	98,7	»

Dans la décomposition du tétratellurite de potassium par l'eau tiède, la matière floconneuse qui se forme paraît être un hexatellurite de potassium.

Le composé analysé n'est point un mélange, comme on pourrait le supposer, la matière est assez légère, et, si elle renfermait de l'anhydride tellureux mélangé, on en serait averti par l'examen microscopique, ou par la lévigation.

Quand on traite le tellurite de potassium par poids moléculaire égal d'acide oxalique et qu'on chauffe, il se dépose une poudre jaune, qui est de l'anhydride tellureux, coloré en jaune par une trace de matière organique. Ce dépôt est presque complet.

AUTRES COMPOSÉS.

L'hydrate tellureux se dissout dans l'acide phosphorique ordinaire et forme avec lui une combinaison qui se dépose sous forme d'une poudre blanche, légère, qu'il est impossible de purifier. Si on la lave rapidement à l'eau distillée

pour lui enlever l'acide phosphorique, on obtient sur le filtre de l'hydrate tellureux ou de l'anhydride, suivant la température. Si on essaye d'essorer sur une plaque poreuse, la masse retient de l'acide phosphorique en proportion variable. Nous n'avons pu encore obtenir de produit défini. Nous avons essayé un autre mode de préparation : nous avons pu préparer le citrate double de potassium et d'anhydride tellureux que nous décrivons plus loin; nous l'avons traité par un grand excès de phosphate de potassium à chaud, et nous avons obtenu un précipité cristallin, formé de cristaux hexagonaux, simples, ou maclés en étoiles. Ces cristaux renferment seulement une petite quantité d'acide phosphorique; ils paraissent formés, pour la plus grande partie, d'un mélange de tétratellurite et d'hexatellurite, souillés par un peu de phosphate de soude inclus : l'eau les décompose.

En additionnant la solution de citrate double de sodium et d'anhydride tellureux de tungstate de sodium en solution concentrée, on obtient un précipité floconneux, renfermant de la soude, de l'anhydride tungstique et de l'anhydride tellureux, en même temps que de l'eau fixe à 100°, le tout en proportions variables.

ÉMÉTIQUES DE TELLURE.

Berzélius avait déjà vu qu'il ne se forme aucun composé défini isolable quand on essaye de faire dissoudre l'hydrate tellureux dans une solution de bitartrate de potassium. L'hydrate tellureux se dissout; puis, si l'on concentre à une douce chaleur, il se dépose de l'anhydride tellureux.

Nous avons pu préparer quelques émétiques tartrotellureux, en partant des tellurites alcalins, les seuls qui soient solubles, et les traitant par l'acide tartrique en proportion connue. La même méthode nous a permis de préparer le citrate double de potassium et d'anhydride tellureux, ou mieux le citrate double de potassium et de telluryle. Ces

composés présentent des propriétés qui les rapprochent des émétiques.

1° *Tartrate double de potassium et de telluryle*

$$[C^4H^4O^6]^2 \left\{ \begin{matrix} K^2 \\ TeO \end{matrix} \right\} = (C^4H^4O^6)K^2, (C^4H^4O^6)TeO.$$

On l'obtient en faisant dissoudre dans l'eau poids moléculaires égaux d'acide tartrique et de tellurite de potassium, on concentre à une douce chaleur : il se forme un dépôt d'anhydride tellureux que l'on sépare, ensuite une cristallisation de bitartrate de potassium, enfin un volumineux dépôt d'un sel blanc, opaque, formé de petits prismes enchevêtrés. Ce sel blanc et opaque a été redissous dans de l'eau légèrement tiède, cette dernière solution a abandonné par refroidissement un sel que l'eau chaude a décomposé en crème de tartre et anhydride tellureux.

Les eaux mères au sein desquelles s'est déposé ce dernier sel, évaporées au bain-marie, ou mieux dans le vide, donnent un abondant dépôt d'une poudre blanche, amorphe. Cette poudre a été purifiée par redissolution et dépôt à froid dans le vide, jusqu'à ce que l'analyse minérale ait donné des résultats à peu près constants pour la potasse, après dessiccation à 100°.

Les eaux mères du premier dépôt, évaporées dans le vide sec, abandonnent une masse visqueuse, incristallisable, renfermant de l'anhydride tellureux dissous.

Ce sel a été analysé par les méthodes connues :

1° $1^{gr},311$ de sel a donné $0^{gr},333$ Te, d'où $TeO^2 = 416,2$.
$0^{gr},989$ de matière donne $0^{gr},312$ K^2SO^4, d'où $0^{gr},1684 = K^2O$.
2° $1^{gr},250$ de matière donne $0^{gr},376$ de sulfate de potassium, soit $0^{gr},2034$ de potasse.

Ce sont les dosages des bases qui, dans cette étude, nous ont guidé pour la pureté des produits.

Combustion.

$0^{gr},742$ de matière ont donné $0^{gr},480$ d'acide carbonique, d'où $0^{gr},131$ de carbone, et $0^{gr},130$ d'eau, d'où $H = 0^{gr},0144$.

Ce sel paraît être décomposé par l'eau, du moins un long lavage lui enlève ses éléments solubles : l'ébullition le décompose lentement, l'eau froide vers 25° aussi par un contact très prolongé : la matière se dissout alors et la solution abandonne à la longue un peu d'anhydride tellureux.

L'échantillon sur lequel a été fait le dosage (2) avait subi de nombreuses redissolutions : les dosages ci-dessous correspondent à la composition centésimale exprimée par la formule

$$(C^4H^4O^6)^2 \left\{ \begin{matrix} K^2 \\ TeO \end{matrix} \right. .$$

					Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^8....	96	d'où	C^8....	96	18,5	17,60	»
H^8....	8		H^8...	8	1,6	1,90	»
O^{12}...	192		»	»	»	»	»
K^2....	78		K^2O..	94	18,1	17,00	16,22
TeO..	144		TeO^2.	160	30,8	30,2	»
Total.	518						

2° *Tartrate double de soude et d'anhydride tellureux, ou tartrate double de sodium et de telluryle*

$$(C^4H^4O^6)^2 \left\{ \begin{matrix} Na^2 \\ TeO \end{matrix} \right. + 2\ Aq.$$

Il a été préparé comme le sel de potassium, en ayant soin d'opérer à une douce chaleur, et de maintenir dans la liqueur un petit excès d'acide tartrique. On obtint par concentration et refroidissement une masse blanche, volumineuse, qui est formée d'embryons de cristaux orthorhombiques, accolés par deux; par dessiccation dans l'air sec, terminée à 100°, elle se transforme en un amas de pe-

tits prismes. Ce sel est légèrement gélatineux et adhère aux filtres sur lesquels on le lave. Il faut arrêter le lavage avant que le liquide passe trouble : il y a alors décomposition. L'eau bouillante, le décompose presque instantanément en anhydride tellureux jaunâtre, souillé par des matières organiques en petite quantité, et en tartrate acide de sodium.

$1^{gr},189$ de matière a été placé dans 500^{cc} d'eau, le liquide a été porté à l'ébullition pendant une demi-heure. L'anhydride tellureux produit par la décomposition a été recueilli et pesé : il y en avait $0^{gr},350$. La liqueur en renfermait encore un peu [$0^{gr},015$ correspondant à $0^{gr},019$ TeO^2]. Le poids total de TeO^2 était donc de $0^{gr},369$. La quantité calculée pour $1^{gr},169$ de tartrate double de sodium et de telluryle était $0^{gr},364$.

	Calculé.	Trouvé.
TeO^2.........	$0^{gr},364$	$0^{gr},369$

On voit donc qu'il y a décomposition complète.

La composition du tartrate double de sodium et de telluryle correspond à peu près à la formule

$$(C^4H^4O^6)^2 \left\{ \begin{matrix} Na^2 \\ TeO \end{matrix} \right\} + 2\,Aq.$$

On ne saurait obtenir de résultats bien précis, vu la facile décomposition du sel par l'eau.

$1^{gr},329$ de matière renferme $0^{gr},329$ de tellure, correspondant à $0^{gr},411$ d'anhydride tellureux.

$1^{gr},461$ de matière donne $0^{gr},407$ de Na^2SO^4, correspondant à $0^{gr},179$ Na^2, O et Te $= 0^{gr},350$, d'où $TeO^2 = 0^{gr},438$.

Combustion.

Matière prise.........	$0^{gr},515$			
Acide carbonique....	$0^{gr},335$	d'où	C....	$0^{gr},0914$
Eau................	$0^{gr},097$	»	H....	$0^{gr},011$

Ces nombres correspondent à la composition centésimale ci-après :

					Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^8....	96	d'où	C^8.....	96	18,38	17,7	»
H^{12}...	12		H^{12}....	12	2,29	2,1	»
O^{14}...	224			»	»	»	»
Na^2...	46		Na^2O..	62	11,88	12,2	»
TeO..	144		TeO^2..	160	30,65	30,0	30,93
Total..	522						

La matière qui a servi à l'analyse (1) avait été un peu trop fortement desséchée à 110°, d'où une petite perte en eau.

3° *Tartrate double de lithium et de telluryle ou tartrate double de lithine et d'anhydride tellureux*

$$(C^4H^4O^6)^2 \left\{ \begin{matrix} Li^2 \\ TeO \end{matrix} \right\} + \left[(C^4H^4O^6) \left\{ \begin{matrix} Li \\ H \end{matrix} \right. \right]^2 + 2\,Aq.$$

Ce composé a été préparé en traitant une solution de tellurite de lithium par poids moléculaire égal d'acide tartrique. Par concentration à chaud, il se dépose un sel en aiguilles orthorhombiques, plates, feutrées, formant après dessiccation une masse blanche, opaque. Nous l'avons fait recristalliser plusieurs fois. Les eaux mères de ce sel ont abandonné un sel grenu que nous avons obtenu en quantité trop faible pour pouvoir l'étudier. Ce sel a été analysé par les méthodes connues :

1° Matière prise $1^{gr},501$, Te = $0^{gr},246$, $TeO^2 = 0^{gr},307$. Sulfate de lithium $0^{gr},409$ et $Li^2O = 0^{gr},111$.

2° $1^{gr},388$ de matière, desséchée à 180°, poids $0^{gr},147$; la matière noircit légèrement, et la solution aqueuse est bleue, mais il n'y a pas de dépôt appréciable de tellure, malgré la réduction.

Cette même quantité de matière prise a donné $0^{gr},211$ de tellure, d'où $TeO^2 = 0^{gr},263$ et $0^{gr},359$ de sulfate de lithium, d'où $Li^2O = 0^{gr},096$.

Combustion.

La combustion du sel a donné les résultats ci-après :

Matière prise........	$0^{gr},516$			
Acide carbonique....	$0^{gr},411$	d'où	C.....	$0^{gr},112$
Eau.................	$0^{gr},139$	d'où	H.....	$0^{gr},154$

Il faut tenir compte, dans l'évaluation du carbone, de celui qui est retenu dans les ondes de la matière, à l'état d'acide carbonique.

La quantité de carbone engagée à l'état de combinaison est $0^{gr},016$, ce qui porte le carbone total à $0^{gr},0128$.

Ces nombres correspondent à une composition centésimale exprimée par la formule

$$(C^4H^4O^6)^2 \left\{ \begin{matrix} Li^2 \\ TeO \end{matrix} \right\} + \left[(C^4H^4O^6) \left\{ \begin{matrix} Li \\ H \end{matrix} \right\} \right]^2 + 2\,Aq.$$

C'est une combinaison de tartrate double de lithium et de telluryle, et de tartrate ou de lithium.

Le Tableau suivant exprime la composition du sel.

					Calculé.	Trouvé. I.	Trouvé. II.
C^{16}...	192	d'où	C^{16}....	192	24,04	24,8	»
H^{12}...	22		H^{22} ...	22	2,74	2,9	»
O^{26}...	416		O^{26}....	»	»	»	»
Li^4...	28		$2\,Li^2O$..	60	7,5	7,4	7
TeO..	144		TeO^2..	160	20,0	20,04	19,01
Total.	802						

4° *Citrate double de potassium et de telluryle ou citrate double de potasse et d'anhydride tellureux*

$$(C^6H^5O^7)^2 \left\{ \begin{matrix} K^2 \\ TeO. \\ H^2 \end{matrix} \right.$$

Il a été préparé, en additionnant d'acide citrique, en proportion convenable, une solution de tellurite de potassium (environ $\frac{2}{3}$ de molécule d'acide citrique pour une molécule de tellurite de potassium.)

On obtient aussi un liquide que l'on concentre jusqu'à consistance sirupeuse, et qu'on évapore dans l'air sec. Il se prend en une bouillie blanche, qu'on essore sur une plaque poreuse et qu'on fait recristalliser par le même

procédé. Ce sel se présente sous forme d'une masse blanche, poreuse, formée de petits feuillets enchevêtrés. Ces petits feuillets sont des embryons de cristaux rectangulaires. Ce sel est très soluble dans l'eau, qui ne paraît pas le décomposer.

Nous avons essayé de préparer par le même procédé le citrate double de lithium et de telluryle; il est gommeux, incristallisable.

La composition du citrate double de potassium et de telluryle correspond à la formule

$$(C^6H^5O^7)^2 \left\{ \begin{array}{l} K^2 \\ TeO. \\ H^2 \end{array} \right.$$

Matière prise, $1^{gr},105$, tellure $0^{gr},211$, d'où $TeO^2 = 0^{gr},263$, $K^2SO^4 = 0^{gr},291$, d'où $K^2O = 0^{gr},1574$.

Combustion.

Matière prise, $0^{gr},504$, $CO^2 = 0^{gr},438$, d'où $C = 0^{gr},125$, $H^2O = 0^{gr},106$, d'où $H = 0^{gr},111$.

					Calculé.	Trouvé.
C^{12}.....	144	d'où	C.......	144	23,92	24,8
H^{12}.....	12		H^{12}.....	12	1,99	2,3
O^{14}.....	224			»	»	»
K^2......	78		K^2O....	94	15,6	14,20
TeO....	144		TeO^2...	160	26,55	25,4
Total...	602					

Nous avons voulu étudier l'action de la chaleur sur le citrate double de potassium et de tellure: à 180° il brunit, fond, il y a réduction partielle; $1^{gr},120$ de matière donne une perte de $0^{gr},106$, mais on ne peut rien inférer de cette perte, par suite de la décomposition de la substance.

Tartrate double de baryum et de telluryle

$$C^4H^4O^6 \left\{ \begin{array}{l} Ba \\ TeO \end{array} \right.$$

Obtenu en versant de l'azotate de baryum dans une solution de tartrate double de potassium et de telluryle, poudre amorphe, qui a été analysée après dessiccation à 100.

1gr,154 a donné 0gr,492 SO^4Ba, d'où $BaO = 0^{gr},3215$, et $Te = 0^{gr},248$.
Ce qui pour 100 donne la composition suivante :

BaO	26,4
Te	21,20

Le calcul demande

BaO	27,7
Te	22,22

La chaleur paraît agir sur les émétiques de tellure comme sur les autres sels de ce groupe; au-dessus de 120° de l'eau de constitution se dégage; malheureusement il y a toujours commencement de décomposition du sel par réduction de l'anhydride tellureux, de sorte qu'il est difficile de proposer une formule pour le sel ainsi modifié.

On voit que les analyses des émétiques de tellure ne sont pas très satisfaisantes : elles permettent toutefois de conclure à l'existence de composés définis. Nous n'avons pu mieux faire, ces substances, par leurs propriétés, se prêtant mal à une purification complète.

ACTION PHYSIOLOGIQUE DES ÉMÉTIQUES DE TELLURE.

Certains de ces sels sont très solubles et permettent d'introduire de l'acide tellureux dans l'organisme sous une forme autre que celle de tellurite.

Rabuteau avait fait des expériences sur l'action physiologique des tellurites : il avait constaté qu'ils sont très

toxiques : les animaux succombent très rapidement à l'injection de très petites doses.

De la coloration bleue que présentent les muscles des animaux intoxiqués, cet expérimentateur avait conclu qu'ils avaient succombé à l'asphyxie; nous croyons qu'il n'en est rien : les sels de tellure se réduisent sous l'influence des moindres causes réductrices, et leur solution présente alors, même s'il n'y a qu'un commencement de réduction, une coloration bleue.

A l'autopsie, le sang des animaux intoxiqués par l'injection d'un tellurite alcalin parut rempli de petits cristaux (*peut-être* hémoglobine ?).

Nous avons fait expérimenter l'action des tellurites alcalins au laboratoire de M. Arloing, à la Faculté des Sciences de Lyon.

Une quantité de citrate double de telluryle et de potassium, renfermant $0^{gr},024$ d'anhydride tellureux, tue un cobaye en quarante-cinq minutes.

Une dose triple tue un chien de taille moyenne en deux ou trois heures.

Les animaux éprouvent de la stupeur et une sorte de paralysie des muscles locomoteurs, ils ne bougent pas de place et sont atteints d'une violente diarrhée. Le poumon paraît être sain et vermeil; mais les muscles de l'animal présentent une coloration noirâtre : c'est peut-être de là que Rabuteau avait conclu à l'asphyxie.

Peut-être l'action des deux composés n'est-elle pas la même; les tellurites étant décomposés par l'acide carbonique, il se pourrait que cette décomposition s'effectuât dans l'organisme, sous l'influence de l'acide carbonique qu'il renferme, et que les deux corps agissent différemment, les émétiques de tellure n'étant pas décomposés par cet acide.

En résumé, dans notre étude sur le tellure, nous sommes arrivé aux résultats suivants :

1° Nous avons élucidé les circonstances de production de l'anhydride tellureux, établi son insolubilité et démontré son dimorphisme.

2° Nous avons démontré l'existence de l'azotate d'anhydride tellureux, analysé et décrit ce sel.

3° Nous avons complètement décrit et analysé le sulfate d'anhydride tellureux découvert par Berzélius, mais non étudié jusqu'ici.

4° Etudié l'hexatellurite de potassium.

5° Nous avons découvert et décrit les émétiques de tellure, composés non encore signalés, bien que Berzélius ait signalé une combinaison d'acide tellureux et d'acide tartrique et qu'il soit connu depuis longtemps que l'addition d'acide tartrique à du chlorure tellureux empêche la solution de se troubler par l'addition d'eau.

C'est cette réaction qui avait fait classer le tellure à côté de l'antimoine par les chimistes du commencement de ce siècle.

6° Nous avons établi la toxicité des émétiques de tellure solubles.

Dans un Mémoire suivant, nous étudierons les combinaisons de l'acide tellureux avec les acides organiques (on n'a décrit jusqu'à présent que le tartrate), quelques émétiques de tellure nouveaux, et l'acide tellurique et ses sels.

RECHERCHES SUR LE SULFURE D'ANTIMOINE;

Par M. BERTHELOT.

L'étude des actions réciproques entre l'oxyde, le sulfure, le chlorure d'antimoine, d'une part; et, d'autre part, l'eau, l'acide sulfhydrique et l'acide chlorhydrique, ainsi que celle des composés secondaires : oxychlorures, sulfochlo-

rures, oxysulfures, hydrates, chlorhydrates, sulfhydrates, susceptibles de se former dans le cours de ces réactions, sont des plus intéressantes pour la Statique chimique. Il est d'autant plus nécessaire d'en aborder le détail, que toute théorie exacte repose sur la connaissance des composés réels que l'expérience constate dans les réactions effectives. J'avais touché à ce sujet, il y a quelques années; il m'a paru utile de l'approfondir davantage. Je m'attacherai d'abord à la mesure de la chaleur de formation du sulfure d'antimoine, sous ses divers états, et à celle des corps qui s'y rattachent; celles des chlorures et des oxychlorures ayant été déterminées par M. Thomsen et par M. Guntz ([1]).

La première Partie sera consacrée à l'étude de la formation thermique du sulfure d'antimoine orangé;

La seconde Partie, à l'examen thermique du chlorosulfure, avec l'indication de divers composés secondaires, tels que l'acide sulfhydrantimonieux, correspondant des sulfantimonites, les sulfantimonites eux-mêmes et le chlorhydrate de chlorure d'antimoine.

La troisième Partie du Mémoire définit la formation thermique des deux sulfures d'antimoine, l'un noir, cristallisé, anhydre, l'autre orangé, amorphe, hydraté.

Enfin, dans une quatrième Partie, je m'appuierai sur les résultats des trois premières, pour examiner les actions réciproques entre les acides chlorhydrique, sulfhydrique et les sels d'antimoine, objet principal de toute cette recherche.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. III, p. 53.

PREMIÈRE PARTIE.

CHALEUR DE FORMATION DU SULFURE D'ANTIMOINE ORANGÉ.

La mesure de cette quantité ne peut pas être effectuée directement par l'union des éléments ; mais elle résulte de la décomposition du chlorure d'antimoine par l'hydrogène sulfuré. Quoique l'expérience chimique proprement dite soit facile à exécuter, cependant l'étude thermique du phénomène offre de grandes difficultés, à cause de la formation des chlorosulfures et oxysulfures qui l'accompagnent souvent, et aussi en raison des états multiples du sulfure. Je l'ai exécutée en prenant comme point de départ le protochlorure cristallisé et en admettant pour sa chaleur de formation (¹)

$$Sb + Cl^3 = SbCl^3 \text{ solide} \ldots\ldots\ldots\ldots + 91^{Cal},4$$

J'ai transformé ce corps en sulfure par trois méthodes différentes, savoir :

1° En traitant sa dissolution dans l'acide tartrique par une solution aqueuse d'acide sulfhydrique;

2° En traitant sa dissolution chlorhydrique, convenablement dosée, par le gaz sulfhydrique;

3° Enfin en dissolvant le chlorure d'antimoine dans le sulfure de sodium et en reprécipitant le sulfure par l'acide chlorhydrique étendu.

Les deux premières méthodes sont d'une exécution prompte et facile et donnent des résultats concordants; la seconde m'a permis en outre de mettre en évidence l'existence d'un chlorosulfure, caractérisé par une chaleur de formation propre. La troisième méthode est moins bonne, à cause de la grandeur des réactions étrangères, de la connaissance imparfaite de celles-ci et aussi à cause de l'éten-

(¹) Andrews a trouvé + 91,2; Thomsen + 91,4. On conclut des données de Guntz + 91,5. J'admettrai $Sb + O^3 = SbO^3$ ordinaire : + 83,7 (Thomsen).

due des chaleurs de dilution des sulfures et sulfantimonites, qui varient considérablement avec la proportion d'eau. Par contre, cette méthode m'a permis de résoudre un problème d'isomérie fort important : en comparant la formation du sulfure d'antimoine noir cristallisé à celle du sulfure orangé, hydraté, formé par précipitation.

1° *Méthode de l'acide tartrique.* — On sait que l'acide tartrique empêche la précipitation de l'oxyde d'antimoine par l'eau et, par suite, la formation des oxychlorures et oxysulfures. Il offre cet avantage de permettre d'opérer avec l'acide sulfhydrique dissous. J'ai opéré sur 11^{gr} de chlorure d'antimoine, contenus dans une ampoule que j'ai écrasée au sein d'une solution d'acide tartrique ($150^{gr} = 4^{lit}$). Cette opération a dégagé :

$SbCl^3$ solide $+ 4C^8H^6O^{12}$ dissous, à 11°	$+ 14^{Cal},23$
$SbCl^3$ solide $+ 6C^8H^6O^{12}$ » » (2 déterm.).	$+ 13^{Cal},94$

On voit que ces quantités varient avec le rapport entre les deux corps mis en présence ; elles varient aussi avec la concentration. Mais la variation n'a pas d'influence sur la détermination fondamentale, attendu que l'antimoine est éliminé à la fin sous forme de sulfure, ce qui laisse seulement en présence les acides tartrique et chlorhydrique étendus, dont l'action réciproque est négligeable.

Pour réaliser cette élimination, on a ajouté à la seconde liqueur une solution aqueuse d'acide sulfhydrique, voisine de la saturation et employée en léger excès ; de telle sorte que la liqueur finale contint encore de l'acide sulfhydrique, en quantité appréciable, mais faible cependant. Cette opération a dégagé $+ 16^{Cal},13$ (2 déterminations).

L'antimoine était entièrement précipité, sous forme de sulfure orangé ; on a pris soin de le vérifier, après avoir filtré la liqueur.

On déduit de ces données la chaleur de formation du sulfure d'antimoine orangé depuis ses éléments.

On a en effet :

Système initial : Sb, Cl^3, H^3, S^3, eau, solution d'acide tartrique.
Système final : SbS^3 préc., 3HCl étendu, solution d'acide tartrique.

Premier cycle.

	Cal
$Sb + Cl^3 = SbCl^3$ cristallisé.......	+ 91,40
$SbCl^3 + 6C^8H^6O^{12}$ ($150^{gr} = 4^{lit}$)...	+ 13,94
$3(H + S) +$ eau $= 3HS$ dissous....	+ 13,80
Réaction des deux liqueurs........	+ 16,13
Total.....	+ 135^{Cal},27

Deuxième cycle.

$Sb + S^3 = SbS^3$ orangé...........	x
$3(H + Cl) +$ eau $= 3HCl$ étendu...	+ 118,30
Mélange de cette liqueur avec la solution d'acide tartrique.......	négligeable
Total.....	+ 118^{Cal},30

d'où

$$x = + 17^{Cal},0.$$

La chaleur de formation du tartrate d'antimoine peut encore être déduite des données ci-dessus; du moins en présence des quantités relatives d'acide tartrique, d'acide chlorhydrique et d'eau mises en réaction. Elle serait, en faisant abstraction du dernier acide,

$$SbO^3 + 4C^8H^6O^{12} \text{ dissous..... } + 7^{Cal},1$$

Je donne ce chiffre surtout pour rendre compte de la stabilité du tartrate d'antimoine, mais non comme une valeur absolue; la réaction consistant en réalité dans un certain équilibre, qui dépend des proportions relatives des quatre corps mis en présence et de la température.

2° *Méthode de l'acide chlorhydrique.* — Le chlorure d'antimoine se dissout dans l'acide chlorhydrique; mais sa solubilité n'est notable qu'à partir d'une certaine concentration de l'acide, variable d'ailleurs avec la température. Cette question a été l'objet d'une étude approfondie

de la part de M. Ditte et d'autres savants, et elle ne se rattachait pas spécialement à ma recherche. Il me suffira de dire, au point de vue des expériences présentes, que, dans les liqueurs très concentrées, l'acide sulfhydrique gazeux ne forme pas de sulfure. C'est ce qui m'est arrivé, par exemple, avec une liqueur formée de

$$HCl + 3{,}73\, H^2O^2,$$

et renfermant 100^{gr} de $SbCl^3$ au litre, soit

$$SbCl^3 + 26\, HCl + 97\, H^2O^2.$$

En opérant vers 12°, avec une fiole calorimétrique, au sein de laquelle on a dirigé un courant de gaz sulfhydrique sec, la pesée a montré qu'il s'était dissous, dans l'espace de quelques minutes : $1^{gr},317$ de ce gaz. La chaleur dégagée, mesurée simultanément, a été trouvée, d'autre part, en la rapportant par le calcul à

$$HS\ (17^{gr})\ \text{dissous} \ldots\ldots\ldots \quad +1^{Cal},9.$$

Cette valeur est un peu plus faible que dans l'eau pure ($+2^{Cal},3$, Thomsen), mais peu différente. La liqueur s'est légèrement troublée ; un dépôt de soufre presque insensible s'étant produit par suite de l'action de l'oxygène, déjà dissous dans la liqueur acide, sur l'hydrogène sulfuré, action plus prompte ici qu'avec l'eau pure.

Avec une liqueur formée de $HCl + 37\, H^2O^2$, la dose d'antimoine dissoute tout d'abord n'a pas atteint 1^{gr} au litre : ce qui n'a pas permis de mesures.

Mais les expériences ont donné de bons résultats avec une liqueur formée de $HCl + 19{,}28\, H^2O^2$, et renfermant 50^{gr} de $SbCl^3$ au litre, soit

$$SbCl^3 + 12{,}44\, HCl + 240\, H^2O^2.$$

J'ai opéré sur 600^{cc} de liqueur, contenus dans une fiole calorimétrique, et j'ai fractionné la précipitation, en pesant de temps en temps la fiole et en mesurant la chaleur dégagée pendant les intervalles. J'ai trouvé ainsi :

					Calculé pour HS = 17^{gr}.
Premier	précipité, répondant à	$1^{gr},160$ de HS absorbé à $13°$		.....	$+10^{Cal},60$
Deuxième	» »	1,575	» »	.....	+ 9,00
Troisième	» »	1,823	» »	.....	+ 9,08
Quatrième	» »	1,846	» »	.....	+ 8,83
Total du gaz absorbé.....		$6^{gr},404$		....	$+ 9^{Cal},39$

On était alors arrivé presque à la limite; car le poids d'hydrogène sulfuré nécessaire pour la précipitation totale s'élevait, d'après le calcul, à $6^{gr},63$.

Pour compléter ces données, j'ai mesuré la chaleur de dissolution du chlorure d'antimoine (11^{gr} à 13^{gr}) dans l'acide chlorhydrique aqueux (500^{cc}).

Pour $SbCl^3 = 227^{gr}$, en tenant compte des chaleurs spécifiques, on a trouvé :

Avec une liqueur formée de $HCl + 19,28\ H^2O^2$, vers $13°$	$+4^{Cal},17$
Avec $HCl + 3,73\ H^2O^2$, »	+ 3,87
Avec $HCl + 3,73\ H^2O^2 + \frac{1}{26}\ SbCl^3$ [100^{gr} au litre] ..	+ 3,39

On voit que la chaleur de dissolution diffère un peu pour les deux premières liqueurs chlorhydriques employées; mais l'écart est faible. On voit encore qu'elle diminue pour une liqueur renfermant déjà du chlorure d'antimoine dissous, conformément à ce qui arrive en général pour les dissolutions.

Pour tirer de ces nombres la chaleur de formation du sulfure d'antimoine, il est nécessaire de tenir compte de la formation de l'acide chlorhydrique, 3 HCl, qui, en se dissolvant, change la concentration de la liqueur. Dans ces conditions, un calcul rigoureux, établi d'après les chaleurs de dissolution et de dilution de l'acide chlorhydrique (1), montre que cette formation dégage

$$66 + 47,7 = +113^{Cal},7.$$

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 395.

On en conclut la chaleur de formation du sulfure d'antimoine.

On a en effet :

État initial : Sb, Cl^3, S^3, H^3, eau.
État final : SbS^3 orangé + 3HCl étendu au degré défini.

Premier cycle.

	Cal
Sb + Cl^3 = $SbCl^3$ cristallisé	+ 91,4
Sa dissolution dans HCl ci-dessus...	+ 4,2
3(H + S) = 3HS gaz...............	+ 6,9
Réaction. + 9,39 × 3	+ 28,2
Total.....	+ 130^Cal^,7

Deuxième cycle.

Sb + S^3 = SbS^3 orangé.............	x
3(H + Cl) + eau = 3HCl solide.....	+113,7
	x + 113,7

$$x = +17^{\text{Cal}},0.$$

On a donc

Sb + S^3 = SbS^3 orangé......... + $17^{\text{Cal}},0$,

nombre concordant avec la chaleur de formation obtenue par la première méthode.

DEUXIÈME PARTIE.

CHLOROSULFURES D'ANTIMOINE ET COMPOSÉS SECONDAIRES.

Revenons maintenant aux chiffres successifs obtenus dans la précipitation du chlorure d'antimoine par le gaz sulfhydrique. Ces chiffres ont varié de $+10^{\text{Cal}},60$ à $+8^{\text{Cal}},83$ par équivalent de gaz sulfhydrique absorbé

$$(\text{HS} = 17^{\text{gr}}).$$

Cette variation répond à la formation d'un chlorosulfure, précipité au début et retransformé à la fin par un excès d'acide sulfhydrique.

On peut admettre que le composé initial est un chlorosulfure, tel que SbS^2Cl, ou Sb^2S^5Cl, correspondant à l'un des oxychlorures connus, SbO^2Cl ou Sb^2O^5Cl. Or, d'après les expériences de M. Güntz, la formation de ces derniers répond à un excès thermique notable sur la moyenne des nombres répondant à l'oxyde et au chlorure : soit $+4^{Cal},3$ pour le premier et $+5^{Cal},4$ pour le second ; c'est-à-dire que la réaction

$2\,SbO^3 + SbCl^3 = 3\,SbO^2Cl$ dégage...... $+12^{Cal},9$
$5\,SbCl^3 + SbCl^3 = 3\,Sb^2O^5Cl$ dégage..... $+32^{Cal},4$

De même, dans mes expériences, le calcul montre qu'il y aurait un excès de $+6^{Cal},7$ pour le second chlorosulfure, précipité au début ; l'existence effective de ce corps a d'ailleurs été signalée.

$5\,SbS^3 + SbCl^3 = 3\,Sb^2S^5Cl$............. $+34^{Cal},1$

On voit que ce nombre est du même ordre de grandeur pour l'oxychlorure et pour le chlorosulfure. Il est utile de le préciser ici, afin de fixer les idées sur la grandeur des quantités de chaleur dégagées par la formation de ces composés intermédiaires, qui jouent un si grand rôle dans la statique des réactions de l'acide sulfhydrique sur les solutions métalliques.

L'existence des chlorosulfures d'antimoine a été indiquée aussi par Rose, comme jouant un rôle important dans la précipitation des solutions de ce métal. On peut la manifester très nettement, par l'expérience suivante.

Dans un flacon jaugé, rempli de gaz sulfhydrique à une température et sous une pression connues, on introduit d'un seul coup un certain volume de la solution antimoniale définie plus haut, soit

$$12,44\,HCl + 240\,H^2O^2 + SbCl^3,$$

et l'on secoue vivement, de façon à provoquer une action aussi uniforme que possible. On cherche par tâtonnement,

avec une série de flacons, quel est le plus grand volume de cette dissolution qui réponde à une précipitation totale; c'est-à-dire telle que la liqueur filtrée ensuite ne renferme pas d'hydrogène sulfuré, ni d'antimoine notable. Or j'ai trouvé ce volume plus grand que celui qui répondait aux rapports de poids équivalents $SbCl^3 : 3HS$, l'excès du chlorure d'antimoine étant un peu inférieur à $\frac{1}{4}$ d'équivalent.

La limite absolue est difficile à préciser; mais le fait même de l'entraînement d'une fraction du chlorure d'antimoine par le sulfure précipité, c'est-à-dire de la formation d'un composé intermédiaire, n'est pas douteux. Il est également établi, par les mesures ci-dessus, que cette combinaison des deux corps donne lieu à un grand dégagement de chaleur.

Les oxysulfures d'antimoine ne sont pas les seuls composés secondaires qui interviennent dans la réaction de l'acide sulfhydrique sur le chlorure d'antimoine : on peut en effet en signaler divers autres, comme nous allons l'établir.

Sulfhydrate de sulfure d'antimoine. — Dans une solution saturée d'hydrogène sulfuré, si l'on verse une solution antimoniale, par gouttes très petites et en agitant sans cesse, le précipité orangé de sulfure d'antimoine, formé au point de contact, se redissout tout d'abord et complètement jusqu'à une certaine limite, en donnant naissance à une liqueur incolore. Cette dissolution se fait mal, lorsque le précipité a eu le temps de s'agglomérer; cependant, même alors, elle a lieu par une agitation suffisante, lorsqu'on opère dans un flacon clos et rempli de liquide, afin d'éviter l'action oxydante de l'air. L'existence du sulfhydrate de sulfure d'antimoine, ou *acide sulfhydrantimonieux,* répond à celle des sulfantimonites; mais ce corps dissociable n'existe dans l'eau qu'en présence d'un grand excès d'acide sulfhydrique. Il est intéressant, parce

qu'il joue un certain rôle dans les équilibres chimiques.

Chlorhydrate de chlorure d'antimoine. — Ce chlorhydrate est analogue aux chlorhydrates des chlorures métalliques, que j'ai décrits précédemment ([1]) et qui ont été aussi étudiés par M. Ditte. Sa formation explique le dégagement de chaleur très notable (4^{Cal}) développé dans la dissolution du chlorure d'antimoine par l'acide chlorhydrique concentré. Mais il n'existe à l'état anhydre qu'en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique. En effet, j'ai observé que le chlorure d'antimoine, fondu dans une cloche courbe à la plus basse température possible, absorbe 8 à 10 fois son volume de gaz chlorhydrique ($\frac{1}{20}$ d'équivalent environ); il ne les redégage pas en cristallisant. Si on le chauffe plus fortement, le gaz reparaît en grande partie; mais il est réabsorbé pendant le refroidissement. Le composé est donc en partie dissocié dans ces conditions.

Le chlorure d'antimoine et l'acide chlorhydrique

$$(HCl + 3{,}73\, H^2O^2)$$

se mêlent pour ainsi dire en toutes proportions, 1 partie de cet acide en poids dissolvant 5 parties de chlorure d'antimoine et au delà. Cette solution, refroidie à quelques degrés au-dessous de zéro, se prend en une masse cristalline, d'apparence homogène, qui se liquéfie de nouveau à la température ordinaire.

Le chlorhydrate de chlorure d'antimoine répond aux chlorures doubles d'antimoine et de potassium ou de sodium, étudiés par Liebig et par Jacquelain.

Sulfantimonites de sulfures. — J'ai cherché à mesurer la chaleur de formation des sulfantimonites de sodium, en traitant le chlorure d'antimoine pris sous un poids connu (compris entre 10^{gr} et 15^{gr}), par une solution titrée de sulfure de sodium. La dissolution n'est complète que pour

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII, p. 85.

les rapports équivalents suivants : $SbCl^3 + 6NaS$, soit

$$SbS^3, 3NaS + 3NaCl.$$

La quantité de chaleur dégagée a varié, dans mes essais, de $+69^{Cal}$ à $+62^{Cal}$, suivant la concentration du sulfure alcalin ; variations qui ne permettent pas d'en tirer de conséquence numérique assurée.

J'ai pris une solution, convenablement diluée, préparée au début à l'aide d'une liqueur renfermant $NaS = 4^{lit}$; j'y ai ajouté l'acide chlorhydrique nécessaire pour détruire tout le sulfure alcalin, soit $3HCl$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), pour SbS^3, $3NaS$ dissous dans 24^{lit} d'eau, conditions dans lesquelles tout l'hydrogène sulfuré demeure dissous ; j'ai trouvé ainsi qu'il se dégageait

$$+18^{Cal},12 \quad \text{et} \quad +18^{Cal},59$$

dans deux expériences (vers 12°). En même temps il se précipite du sulfure d'antimoine orangé. La réaction est la suivante :

$$SbS^3, 3NaS \text{ dilué } (24^{lit}) + 3HCl \text{ dilué } (6^{lit})$$
$$= SbS^3 \text{ précipité} + 3NaCl \text{ dissous} + 3HS \text{ disssous}$$

Un excès d'acide chlorhydrique étendu n'a pas produit d'effet thermique appréciable.

On conclut de cette expérience la chaleur de combinaison du sulfure d'antimoine avec le sulfure de sodium ; sachant d'ailleurs que l'acide chlorhydrique dégage, en décomposant le sulfure de sodium,

$$+13,70 - 3,85 = +9^{Cal},85.$$

On a dès lors

$$(+9,85 \times 3 = 29,55) - 18,35 = +11^{Cal},2 ;$$

ce qui répond à la réaction suivante :

$$SbS^3 \text{ précipité} + 3NaS \text{ étendu} = SbS^3, 3NaS \text{ (dissous dans } 24^{lit}).$$

Mais ce chiffre n'est pas constant, il varie sensiblement avec la dilution, par exemple, de $-1^{Cal},9$ (vers 12°), lorsqu'on passe de 6^{lit} à 24^{lit} : ce qui résulte probablement de la dissociation du sulfure polysodique par l'eau.

J'ai étudié de plus près la réaction du sulfure de sodium sur le chlorure d'antimoine, en traitant ce dernier par des quantités moindres de sulfure, telles que

$$4\,NaS;\ 5\,NaS;\ 6\,NaS,\ \text{dissous.}$$

La première réaction tend à former le composé SbS^3,NaS mêlé de $3\,NaCl$; elle ne donne pas lieu à une dissolution totale. Cependant elle dégage la presque totalité de la chaleur; l'addition ultérieure d'un nouvel équivalent de NaS dissous n'ayant produit que $+1^{Cal},72$, et celle du sixième et dernier NaS, nécessaire pour compléter la dissolution du sulfure d'antimoine, seulement $+0^{Cal},54$. Au delà, il ne se produit plus d'effet thermique notable.

Il paraît donc que les dissolutions étendues renfermeraient principalement un sulfantimonite monosodique, correspondant à divers sulfantimonites connus en Minéralogie; ce sulfantimonite monosodique est mêlé d'ailleurs avec une certaine dose de sels bi et trisodique, dissociés par l'eau et dont la proportion dépend des doses relatives de sulfure alcalin, d'eau et, sans doute aussi, de la température.

TROISIÈME PARTIE.

ÉTATS MULTIPLES DU SULFURE D'ANTIMOINE

On sait que le sulfure d'antimoine existe sous deux états distincts : celui de sulfure noir, cristallisé, tel qu'il se rencontre dans la nature; et celui de sulfure orangé, hydraté, tel qu'on l'obtient par précipitation; ce dernier se transforme, d'ailleurs, dans le premier sous l'influence

de diverses conditions. J'ai cherché à mesurer la chaleur de transformation de l'un de ces sulfures dans l'autre.

A cet effet, je traite le sulfure noir cristallisé, très finement pulvérisé, par le sulfure de sodium, dans le calorimètre. Il se dissout à froid assez rapidement pour permettre des mesures précises. Au bout d'un quart d'heure, on arrête l'expérience. La dissolution n'est pas complète; mais on peut facilement recueillir par décantation, laver, sécher à froid, puis peser le sulfure non attaqué. Dans mes essais, la dose dissoute a varié de 67 à 79 centièmes.

La chaleur dégagée qui répond à cette dose, soit pour

SbS^3 noir dans $6\,NaS(1^{éq} = 2^{lit})$ dissous
vers 12° (trois essais) .... $+10^{Cal},6$,

Elle concorde avec le chiffre $+11^{Cal},2$ trouvé plus haut indirectement pour le sulfure orangé. L'accord est aussi approché qu'on peut le désirer, étant données les limites d'erreur, dues aux dilutions et conditions diverses des expériences.

La chaleur de transformation du sulfure noir dans le sulfure orangé est donc très petite.

On peut démontrer ce fait d'une façon plus rigoureuse encore, en opérant la transformation dans le calorimètre même; il suffit pour cela de traiter le sulfure noir par le sulfure de sodium, de façon à en dissoudre la majeure partie; puis, dans le même calorimètre et sans séparer la portion non dissoute, on ajoute une dose d'acide chlorhydrique étendu, strictement équivalente au sulfure alcalin : ce qui reprécipite le sulfure à l'état orangé.

La chaleur de transformation du sulfure noir en sulfure orangé est exprimée par l'écart entre la chaleur dégagée par la réaction directe de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de sodium et la somme des deux quantités de chaleur, dégagées successivement par le sulfure de sodium, agissant sur le sulfure noir, et par l'acide chlorhydrique, décom-

posant le sulfantimonite et reprécipitant le sulfure orangé.

On sait d'ailleurs que la réaction directe de l'acide chlorhydrique étendu sur le sulfure de sodium dissous dégage : $+9^{Cal},85$.

Or j'ai trouvé dans trois expériences, faites en dissolvant préalablement le sulfure noir ($8^{gr},400$) dans le sulfure de sodium; en séparant par décantation un volume connu de la liqueur claire; puis en reprécipitant le sulfure orangé par une proportion d'acide chlorhydrique strictement équivalente au sulfure alcalin :

1° 67 centièmes dissous..................	$+9,82$
2° 74 centièmes..........................	$+9,83$
3° 79 centièmes..........................	$+9,93$
Moyenne.......................	$+9^{Cal},86$

Il résulte de ces expériences directes que la transformation du sulfure noir dans le sulfure orangé ne donne lieu qu'à des effets thermiques nuls ou très petits. La chaleur de formation du sulfure cristallisé peut donc être représentée par le même nombre que celle du sulfure orangé, soit

$$Sb + S^3 = SbS^3 \text{ (noir ou orangé)} \ldots\ldots\ldots \quad +17^{Cal},0$$

Cela fait pour $1^{éq}$ (16^{gr}) de soufre combiné : $+5^{Cal},7$.

D'après cette chaleur de sulfuration, l'antimoine vient se placer au voisinage du cuivre, du nickel, du plomb, du mercure; métaux dont la chaleur de sulfuration équivalente est très petite et voisine de $+9$ à $+10^{Cal}$, pour la plupart, ou même égale à $+5^{Cal},7$ pour le sulfure cuivrique.

Ces nombres se rapportent au soufre solide : à partir du soufre gazeux, il faudrait ajouter environ $+1^{Cal},2$.

On remarquera que ces sulfures à faible chaleur de formation conservent jusqu'à un certain point l'éclat et divers caractères des métaux dont ils dérivent; les propriétés des corps changeant peu quand la chaleur dégagée est faible.

On remarquera encore l'écart considérable qui existe entre la chaleur de formation du sulfure d'antimoine

$$Sb + S^3 \text{ dégage} \dots\dots\dots\dots + 5^{Cal},7 \times 3$$

et celles du chlorure

$$Sb + Cl^3 \text{ dégage} \dots\dots\dots\dots + 30^{Cal},5 \times 3$$

et de l'oxyde

$$Sb + O^3 \text{ dégage} \dots\dots\dots\dots + 27^{Cal},0 \times 3.$$

Un écart du même ordre existe pour les divers métaux signalés plus haut. Il rend compte de la transformation facile des sulfures métalliques en oxydes par le grillage. En effet, d'après les nombres

$$Sb + S^3 = +17^{Cal},0; \qquad Sb + O^3 = +83^{Cal},7;$$

on voit tout d'abord que l'oxygène doit déplacer le soufre, en dégageant $+83,7 - 17,0 = +66^{Cal},7$.

Mais la chaleur dégagée en fait est bien plus considérable, à cause de la suroxydation des produits; car, d'une part, l'oxyde d'antimoine, à la température de l'expérience, se change en partie en acide antimonieux SbO^4, avec un dégagement complémentaire de $+28^{Cal}$;

Et le soufre, d'autre part, devient en partie de l'acide sulfureux, en dégageant

$$+34^{Cal},6 \times 3 = +103^{Cal},8.$$

Ce concours d'énergies complémentaires rend la transformation chimique plus facile. Il explique la possibilité de réduire partiellement certains sulfures à l'état métallique par simple grillage. La réduction ultérieure des oxydes par le charbon, en présence des fondants alcalins, et la préparation des régules métalliques ne sont pas moins faciles à expliquer par la Thermochimie.

Enfin ces nombres rendent compte des actions réciproques et des équilibres entre les acides sulfhydrique et

chlorhydrique, opposés à l'oxyde d'antimoine; mais ceci demande des développements nouveaux.

QUATRIÈME PARTIE.

SUR LES ACTIONS RÉCIPROQUES ET LES ÉQUILIBRES ENTRE LES ACIDES CHLORHYDRIQUE, SULFHYDRIQUE ET LES SELS D'ANTIMOINE.

Parmi les actions inverses et réciproques, l'une des plus intéressantes est celle qui s'exerce entre le chlorure d'antimoine et l'acide sulfhydrique, d'une part, et, d'autre part, entre le sulfure d'antimoine et l'acide chlorhydrique : l'existence de cette action réciproque est une conséquence nécessaire des principes de la Thermochimie. En effet, en l'absence de l'eau, la formation du premier système l'emporte sur la seconde de $+15^{\text{Cal}},3$:

$Sb + Cl^3 = SbCl^3$ cristallisé	$+91,4$	$+98^{\text{Cal}},3$
$3(H + S) = 3HS$ gaz........	$+6,9$	
$Sb + S^3 = SbS^3$..................	$+17,0$	$+83^{\text{Cal}},0$
$3(H + Cl) = 3HCl$ gaz..........	$+66,0$	

Le second système

$$SbS^3 + 3HCl \text{ gaz}$$

doit donc se changer et se change en effet dans le premier,

$$SbCl^3 + 3HS \text{ gaz};$$

le sulfure d'antimoine étant transformé, comme on sait, en chlorure et gaz sulfhydrique par l'acide chlorhydrique anhydre :

$SbS^3 + 3HCl$ gaz $= SbCl^3 + 3HS$ gaz, dégage.... $+15^{\text{Cal}},3$.

Au contraire, en présence de l'eau en grand excès, c'est le second système qui l'emporte de $+30^{\text{Cal}},1$. En effet,

$Sb + Cl^3 = SbCl^3$ cristallisé.....	$+91,4$	$+105^{\text{Cal}},2$
$3(H + S) = 3HS$ dissous.......	$+13,8$	
$Sb + S^3 = SbS^3$...............	$+17,0$	$+135^{\text{Cal}},3$
$3(H + Cl) = 3HCl$ dissous.....	$+118,3$	

Le premier système,

$$SbCl^3 + 3HS \text{ étendu},$$

doit donc se changer et se change en effet dans le second

$$SbS^3 + 3HCl \text{ étendu :}$$

$$SbCl^3 + 3HS \text{ étendu} = SbS^3 + 3HCl \text{ étendu dégage } + 30^{Cal},1$$

c'est là une réaction bien connue, utilisée dans l'analyse.

Ainsi le chlorure d'antimoine, en présence de l'acide sulfhydrique et de l'eau, est changé en sulfure et l'acide chlorhydrique étendu. Si les actions se renversent ainsi en présence de l'eau, c'est surtout parce que l'eau se combine à l'acide chlorhydrique, et que la chaleur de formation de l'hydrate chlorhydrique concourt aux phénomènes. Toute cette théorie est incontestable.

Entre les deux états extrêmes qui répondent aux réactions contraires, il existe nécessairement une limite d'équilibre, répondant à une quantité d'eau intermédiaire. Cette limite doit être principalement définie, d'après la théorie, par la proportion de l'eau en présence de laquelle l'acide chlorhydrique anhydre cesse d'exister : proportion facile à déterminer par des expériences directes, car il suffit de chercher au-dessous de quelle proportion d'eau l'hydracide manifeste une tension sensible, susceptible de permettre son entraînement par un courant de gaz inerte.

Or, vers 12°, l'hydracide possède une tension notable jusque vers les rapports suivants : $HCl + 6,5\,H^2O^2$; et sa tension devient inappréciable au-dessous de 8 à $9H^2O^2$ (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 149). Ces limites sont modifiées par la présence du chlorure d'antimoine, à cause de la formation du chlorhydrate; mais la modification est faible, tant que le sel d'antimoine n'est pas trop abondant. Telle est donc la limite fixée par la théorie.

Comparons cette limite avec la proportion d'eau nécessaire pour commencer la précipitation du sel d'antimoine,

dissous dans l'acide chlorhydrique, par une quantité d'acide sulfhydrique très petite (afin d'éviter l'intervention du sulfhydrate). Soit, par exemple, une liqueur telle que

$$HCl + 3,73\, H^2O^2 + 0,383\, Cl^3,$$

renfermant en outre 0,00153 HS à 13°,3. On ajoute de l'eau pure à cette liqueur, goutte à goutte; il se produit au point de contact un précipité orangé, qui se redissout aussitôt par l'agitation dans la liqueur, pourvu qu'on ne lui laisse pas le temps de s'agglomérer. On continue, en agitant, jusqu'au moment où le précipité orangé de sulfure devient permanent : ce qui est arrivé en fait pour les rapports $HCl + 6,4\, H^2O^2$. Cependant il subsiste dans la liqueur de l'acide sulfhydrique libre en dose sensible, du moins jusqu'à ce que l'eau ajoutée atteigne le rapport $HCl + 7,7\, H^2O^2$;

Tels sont les faits que j'ai observés.

Or ces limites sont précisément les limites prévues d'après la tension de dissociation de l'acide chlorhydrique anhydre, signalée ci-dessus; c'est donc là une confirmation frappante de la théorie.

Si l'on opère à une température plus haute, la tension de l'acide chlorhydrique anhydre dans ses hydrates étant accrue, l'attaque du sulfure d'antimoine doit avoir lieu et a lieu en effet en présence d'une dose d'eau croissante. Ceci est confirmé par des expériences récentes de M. Lang.

A la limite d'ailleurs intervient une réaction d'un autre ordre, à peu près insensible à froid, mais qui le devient à 100° et surtout à une température plus haute, je veux dire la décomposition partielle du sulfure d'antimoine par la vapeur d'eau seule, observée autrefois par Regnault. Cette décomposition résulte de la formation, constatée d'ailleurs, d'un oxysulfure, composé dont la chaleur de combinaison complémentaire comble l'intervalle thermique entre l'oxyde et le sulfure. La théorie rend donc compte

aussi de ces faits; mais ce n'est pas le moment d'insister sur cet ordre spécial de réactions.

L'action inverse de l'acide chlorhydrique plus ou moins étendu sur le sulfure d'antimoine est notable, tant que la proportion d'eau est moindre que 6 à $6,5\,H^2O^2$. Cette action s'affaiblit jusqu'à devenir presque nulle lorsque la proportion d'eau dépasse 8 à $9\,H^2O^2$, conformément à mes anciennes expériences et aux limites précisées davantage depuis par M. Lang. Mais ces limites sont influencées dans une certaine mesure, par la formation d'un chlorosulfure, Sb^2S^5Cl ou plutôt $SbCl^3 + 5\,SbS^3$, déterminée en présence d'un excès de sulfure, laquelle dégage $+ 34^{Cal}$ (*voir* p. 131) : chaleur complémentaire susceptible de renverser la réaction, au moins jusqu'au degré qui répond à la dissociation de ce composé secondaire, ou à sa décomposition par l'eau. Malgré cette circonstance perturbatrice, la formation de l'hydrate chlorhydrique conserve une influence prépondérante.

Examinons maintenant l'influence des proportions relatives de l'acide sulfhydrique. La théorie indique qu'elle doit être réglée par l'intervention du sulfhydrate de sulfure, composé incolore et soluble dont j'ai signalé l'existence (*voir* p. 132). Mais, ce composé étant presque entièrement dissocié, son rôle doit se réduire à une action perturbatrice et secondaire. En fait, si l'on ajoute à la solution chlorhydrique, définie plus haut, de l'eau saturée d'acide sulfhydrique, au lieu d'eau pure, la précipitation est un peu reculée, jusque vers la limite $HCl + 7,3\,H^2O^2$, en présence de 0,00333 HS, au lieu de 0,00153 HS; c'est-à-dire la dose d'acide sulfhydrique étant doublée. La tension de ce corps intervient donc, de façon à augmenter la dose du sulfhydrate.

La formation du dernier composé tend également à être accrue, comme je l'ai vérifié, si l'on introduit, dans la liqueur limite, ne renfermant plus d'acide sulfhydrique, du

sulfure d'antimoine (orangé), lequel donne lieu en fait à une nouvelle production d'acide sulfhydrique (dérivé du sulfhydrate dissocié).

Au contraire, si l'on fait croître fortement la dose du chlorure d'antimoine, la formation d'un chlorhydrate (*voir* p. 133) diminue la tension de l'acide chlorhydrique libre et modifie, par suite, la limite à laquelle commence l'action de l'acide sulfhydrique.

On voit par ces expériences comment la précipitation du sulfure d'antimoine est surtout réglée par un phénomène fondamental : la formation des hydrates chlorhydriques stables; on voit aussi comment la formation des composés secondaires, sulfhydrates, chlorhydrates, chlorosulfures, etc., intervient d'une manière non moins nécessaire, mais seulement à titre d'action perturbatrice, et jusqu'à des limites réglées par leur propre dissociation.

Il en est des origines de l'action chimique comme des origines de l'électrolyse. Elle s'exerce, pour ainsi dire, toujours et en tous sens; mais elle ne devient manifeste et ne produit ses effets ordinaires et normaux qu'au delà de certaines limites. C'est dans ces conditions que la généralité des réactions peut être représentée par des lois simples et régulières; le principe du travail maximum exprime alors sans contestation possible un nombre immense de transformations. Mais, dans tous les phénomènes physiques et mécaniques, les effets qui se passent aux limites mêmes sont beaucoup plus compliqués que les autres, quoique régis d'ailleurs par les mêmes lois.

CONCLUSIONS.

En résumé, l'étude des sels d'antimoine met en évidence par de nouvelles démonstrations les règles suivantes, qui président aux équilibres et actions réciproques :

1° Les actions inverses se produisent dans les cas où le

signe de la chaleur dégagée par la réaction de deux corps, tels que le sulfure d'antimoine et l'acide chlorhydrique, est changée par la combinaison de l'un d'eux avec un troisième corps, tel que l'eau formant des hydrates, ou même avec l'un des produits de la réaction.

2° L'action chimique ne se renverse pas brusquement, mais suivant une certaine gradation de composés intermédiaires, tels que les hydrates, sulfhydrates, chlorhydrates, oxychlorures, chlorosulfures, etc.; composés dont la chaleur de formation propre intervient dans les phénomènes et tend à combler l'intervalle thermique des réactions principales.

3° Ces composés secondaires n'existent pour la plupart que dans un état de dissociation partielle, c'est-à-dire de tension de leurs composants.

4° Ce sont ces composés qui déterminent et règlent les équilibres chimiques entre les corps antagonistes, selon les conditions de leur existence propre et de leur dissociation : c'est à ce moment qu'interviennent les lois physico-chimiques de la dissociation, objet actuel des études de tant de savants.

Ainsi s'établit la distinction fondamentale entre les réactions dues à l'énergie interne des systèmes, énergie dont la dissipation graduelle s'opère conformément au principe du travail maximum, et les effets opposés dus aux énergies étrangères, telle que l'énergie calorifique, laquelle s'exerce surtout en produisant les changements d'état et la dissociation. Toute la mécanique chimique s'explique par le concours des lois qui président à ces deux ordres de phénomènes.

ACTION DU KAOLIN SUR PLUSIEURS COMPOSÉS ALCALINS : SILICATES DOUBLES D'ALUMINE ET DE POTASSE OU DE SOUDE. NOUVEAUX MODES DE PRÉPARATION DU CHLORE, DE L'IODE ET DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE;

Par M. Alex. GORGEU.

Pendant que j'étudiais l'action de la silice et de l'argile sur les chlorures de calcium, de manganèse et de fer, j'ai dû chercher de quelle manière ces deux substances agissaient sur les chlorures alcalins associés accidentellement ou avec intention aux chlorures métalliques. J'ai été amené à examiner aussi l'action de l'alumine et à faire agir la silice, l'alumine, leur mélange et leur combinaison sous la forme d'argile, sur les sels haloïdes alcalins et sur les alcalis caustiques ou carbonatés. Ce sont les résultats de ces observations que je vais exposer dans ce travail.

PREMIÈRE PARTIE.

ACTION DE LA VAPEUR D'EAU, DE LA SILICE, DE L'ALUMINE ET DES ARGILES SUR LES SELS HALOIDES ALCALINS.

Parmi les faits que je citerai dans la première Partie de ce travail, il en est qui sont déjà connus. Il m'a semblé utile de les joindre à ceux dont la découverte m'est personnelle, et de former ainsi un ensemble de faits capables d'éclairer les phénomènes qui caractérisent l'action de l'argile sur les sels haloïdes alcalins.

Ce qui a été publié au sujet de l'action qu'exercent la silice, l'alumine et l'argile sur les sels haloïdes alcalins peut être résumé en quelques lignes.

1° Le chlorure de sodium fondu avec la silice en présence de la vapeur d'eau est décomposé lentement avec production de silicate de soude et dégagement d'acide chlorhydrique.

2° L'alumine calcinée avec le chlorure de sodium produit un dégagement d'acide chlorhydrique dans un courant de vapeur d'eau ou de chlore au sein de l'air sec et se transforme en aluminate alcalin.

3° Pour faciliter la glaçure des grès-cérames communs, on projette dans les fours du sel marin dont la vapeur, en présence de l'air humide, est décomposée. Les grès fixent la soude et se couvrent ainsi d'un silicate double fusible.

Action de l'air sur les sels haloïdes alcalins.

Les chlorures et bromures alcalins, fondus au rouge-cerise clair et soumis pendant une demi-heure à l'action d'un courant d'air sec, perdent à peine $\frac{1}{4}$ à 1 millième de leur poids de chlore ou de brome. Dans les mêmes conditions, l'iodure de potassium éprouve une décomposition six fois plus grande; celle de l'iodure de sodium est plus forte encore.

En présence de l'air humide, les pertes de poids sont de $\frac{3}{1000}$ à $\frac{6}{1000}$, avec les chlorures et les bromures; de $\frac{15}{1000}$ à $\frac{20}{1000}$, en opérant sur l'iodure de potassium, et de $\frac{50}{1000}$ à $\frac{70}{1000}$, avec l'iodure de sodium.

Dans toutes ces expériences, les quantités de sels décomposées augmentent à mesure que s'élève la température à laquelle on effectue la réaction. On voit déjà et l'on verra encore dans la suite de ce travail que les sels de potassium sont plus difficilement décomposables que ceux qui leur correspondent dans la série du sodium, quel que soit l'agent de décomposition employé.

Action de la silice, de l'alumine, seules ou mélangées et du kaolin sur les sels haloïdes alcalins.

La silice calcinée et le sable agissent à peine sur les chlorures fondus au rouge-cerise dans un courant d'air sec et très difficilement au sein de la vapeur d'eau. L'action de l'alumine calcinée est deux à trois fois plus sensible que celle de la silice; l'action du kaolin est beaucoup plus forte.

La silice hydratée en présence de la vapeur d'eau ou de l'air humide agit mieux que lorsqu'elle a été préalablement calcinée, mais toujours très lentement; l'alumine hydratée décompose, au contraire, une forte proportion de chlorure, mais notablement inférieure à celle que décompose le kaolin dans des conditions semblables.

Les bromures, celui de sodium surtout, sont un peu plus sensibles que les chlorures à l'action de ces trois agents; les iodures et particulièrement l'iodure de sodium éprouvent une décomposition beaucoup plus rapide que les deux autres espèces de sels haloïdes.

Les produits volatils dégagés sous l'influence de la silice, de l'alumine et du kaolin anhydres sont le chlore, le brome et l'iode au sein de l'air sec; avec les mêmes agents de décomposition hydratés, la vapeur d'eau intervenant, il se dégage de l'acide chlorhydrique, de l'acide bromhydrique ou de l'iode.

Les produits fixes, résultant de la combinaison de l'alcali mis en liberté avec la silice ou l'alumine, sont des silicates ou des aluminates solubles dans l'eau; avec le kaolin le composé produit est de nature différente : c'est un silicate double à base d'alumine et d'alcali insoluble dans l'eau, et dont la nature sera déterminée plus loin.

Emploie-t-on un mélange de silice et d'alumine hydratées, tel que les quantités de ces deux substances présentent

entre elles le même rapport que dans le kaolin, on constate que ce mélange offre une tendance évidente à décomposer autant de sel haloïde que le kaolin et à donner naissance aux mêmes produits.

Sur l'origine des alcalis contenus dans les laves.

Si l'on considère d'un côté l'ensemble des faits que je viens d'exposer, concernant l'action très faible de la vapeur d'eau sur les chlorures alcalins, celle plus notable de la silice, et surtout l'action énergique des argiles sur ces mêmes sels au sein d'une atmosphère humide; si, d'autre part, on tient compte de la nature des fumerolles qui se dégagent pendant les éruptions volcaniques et de l'abondance des éléments siliceux et alumineux contenus dans les laves ou entraînés par elles dans les terrains qu'elles traversent, il paraît naturel d'attribuer, au moins en partie, les alcalis que renferment les laves à la décomposition des chlorures.

Ne voit-on pas, en effet, dans toutes les éruptions modernes, parmi les fumerolles ([1]), les unes dégager des chlorures alcalins, éléments propres à céder des alcalis au sable ou à l'argile sous l'influence de la vapeur d'eau; d'autres rejeter de l'air mêlé de vapeur d'eau, agents nécessaires à la décomposition des chlorures; d'autres enfin dégager de l'acide chlorhydrique, résultat de cette décomposition.

On constate en outre, dans les fumerolles sèches, la présence des sulfates alcalins. Ces composés peuvent bien avoir fourni des alcalis aux laves. Les sulfates alcalins, en effet, fondus avec de l'argile, sont déjà sensiblement décomposés dans une atmosphère humide et oxydante; mais, dès que l'on opère au sein de gaz réducteurs, les sulfates alcalins cèdent facilement leurs bases aux argiles avec dé-

([1]) De Lapparent, *Géologie*, p. 410.

gagement d'hydrogène sulfuré ou d'acide sulfureux, gaz acides dont il est facile de constater la présence dans certaines fumerolles.

Les silicates d'alumine acides, tels que les argiles, sont donc susceptibles de fixer une forte proportion d'alcalis. Ce fait permet d'expliquer la présence des alcalis dans les laves modernes, sans toutefois exclure une autre cause tout aussi naturelle, mais beaucoup moins énergique, je veux dire l'action déjà admise de la silice et de la vapeur d'eau sur les sels haloïdes alcalins.

Sur l'origine ignée des dépôts de sel gemme de Dieuze.

Au lieu de faire agir la vapeur d'eau et l'argile sur les sels haloïdes purs pris séparément, on a cherché à déterminer l'action qu'elles exercent sur divers mélanges de ces derniers. Plusieurs faits observés m'ont paru dignes d'être signalés.

Lorsque le chlorure de sodium associé à quelques centièmes d'iodure est soumis, au rouge, à la double action de la vapeur d'eau et du kaolin, on constate que l'iodure est décomposé le premier ; il disparaît même complètement après une demi-heure à une heure de fusion. La vapeur d'eau seule agit de même, mais plus lentement.

En soumettant à l'action combinée du kaolin et de l'air humide des mélanges de chlorures et bromures alcalins, on n'observe pas que ces derniers sels soient d'abord décomposés. Il en est de même avec le chlorure de sodium additionné de chlorure de calcium ; dans ce dernier cas, la décomposition des deux sels s'effectue en même temps et la partie soluble contient toujours du chlorure de calcium.

Le chlorure de magnésium, au contraire, ajouté aux chlorures alcalins, disparaît le premier et assez rapidement.

Enfin, si l'on opère sur du sel marin associé à une certaine quantité de chlorure de potassium et à quelques millièmes de chlorures de calcium, de magnésium et d'iodure de sodium, ce mélange fondu au rouge-cerise clair pendant trois quarts d'heure dans une atmosphère humide contient toujours du chlorure de calcium, mais ne cède plus d'iodure alcalin ni de sel magnésien à l'eau employée à sa désagrégation. L'addition du kaolin au mélange précédent accélère la décomposition de ces deux derniers sels haloïdes.

On peut tirer de ces faits, il me semble, la conclusion suivante : parmi les dépôts de sel gemme, ceux qui ont été déposés à la suite d'éruptions ignées, s'il en existe, devraient être caractérisés par l'absence d'iodure alcalin et de chlorure de magnésium. Or l'absence de ces deux derniers sels a été remarquée dans les gîtes salifères de Dieuze en Lorraine; attribuer une origine ignée à ces dépôts serait donc conforme à l'ensemble des faits rapportés précédemment; cette opinion serait de plus en harmonie avec la manière de voir d'Élie de Beaumont au sujet de ces dépôts. Ce savant géologue ([1]) ne croyait pas que le sel gemme de Dieuze fût le résultat d'une évaporation de lagunes maritimes; il reconnaissait dans les gisements de cette localité une analogie frappante avec certains produits dérivés directement de l'activité volcanique.

DEUXIÈME PARTIE.

ACTION DU KAOLIN SUR LES SELS HALOIDES ALCALINS ET SUR LES ALCALIS CAUSTIQUES OU CARBONATÉS.

Le kaolin avec lequel on a opéré est celui qui est employé à la manufacture de Sèvres, kaolin dont l'adminis-

([1]) DE LAPPARENT, *Géologie*, p. 802.

tration a bien voulu mettre un important échantillon à ma disposition.

Cette argile ne contient, en fait d'impuretés, que $\frac{1}{100}$ de feldspath et quelques millièmes de bases comprenant de la potasse, de la chaux et de la magnésie. Elle est exempte de silice et d'alumine libres; traitée par les solutions aqueuses de carbonates alcalins, elle ne leur cède pas notablement de silice; l'acide chlorhydrique et les alcalis caustiques dissous n'exercent sur elle qu'une action dissolvante et, dans les liqueurs filtrées, on trouve, entre la silice et l'alumine dissoutes, les mêmes rapports que dans l'argile elle-même.

Le kaolin est considéré comme à peu près exclusivement constitué par un silicate d'alumine hydraté,

$$2SiO^2Al^2O^3, 2HO,$$

retenant 2éq d'eau de combinaison après sa dessiccation à 120°.

Les résultats suivants de son analyse, exacts à 0,2 pour 100 près, confirment cette opinion :

	Sèche à 120°.	Anhydre.	Théorie 2SiO²Al²O³, 2HO.	Théorie Anhydre.
SiO^2......	45,5	53,6	46,3	53,9
Al^2O^3.....	39,4	46,4	39,8	46,1
CaO.......	0,6	»	»	»
MgO, KO..	0,7	»	»	»
HO........	13,8	»	13,9	»
	100,0	100,0	100,0	100,0

Préparation du silicate double d'alumine et de soude.

Toutes les fois que l'on amène lentement jusqu'à la température du rouge-cerise un mélange intime de 4 parties de kaolin hydraté et de 3 parties de sel marin pur, on observe, à partir du rouge sombre, un dégagement abondant d'acide chlorhydrique dont on peut calculer la

quantité d'après la perte de poids du mélange. A cette température, en effet, la proportion de chlorure volatilisé est insignifiante.

Il convient d'opérer dans un creuset de platine muni d'un couvercle à larges bords rabattus et de pulvériser à plusieurs reprises le mélange fritté par l'action de la chaleur; on facilite ainsi l'arrivée de la vapeur d'eau sur des surfaces souvent renouvelées. Après trois à quatre heures, la réaction est terminée.

Le résidu fixe, traité par l'eau froide, ne lui cède que l'excès de chlorure non décomposé ; il reste insoluble une combinaison renfermant la totalité de la silice et de l'alumine contenues dans le kaolin employé, toute la soude devenue libre par suite du dégagement de l'acide chlorhydrique et constamment quelques centièmes de sel marin. Ce résidu lavé est facilement soluble dans les acides étendus. C'est dans la dissolution acide d'un poids connu de ce silicate que l'on a dosé ses éléments par les méthodes ordinaires et obtenu les résultats suivants :

			Rapports d'oxygène.		
SiO^2	41,20	41,80	»	22,29	1,00
Al^2O^3	35,70	36,30	16,90	16,90	0,76
NaO	20,40	20,70	5,33		
CaO	0,55	0,55	0,16	5,75	0,26
MgO	0,65	0,65	0,26		
NaCl	1,50	»			
	100,00	100,00			

Dans cette analyse et dans toutes celles qui suivront, l'état de pureté de la silice et de l'alumine a été vérifié, soit à l'aide de l'acide fluorhydrique, soit au moyen du bisulfate de potasse.

Laissant de côté, pour le moment, le chlorure de sodium sur la présence duquel nous reviendrons plus loin, on voit que, dans le silicate double combiné au sel haloïde,

le rapport entre le poids de l'oxygène contenu dans les bases et celui de l'oxygène renfermé dans la silice est :: 1 : 1, ainsi que dans les silicates neutres.

La composition de ce silicate est exactement exprimée par la formule $2SiO^2, Al^2O^3, NaO$; cette formule est celle d'un sel double neutre et exige la composition suivante :

		Rapport d'oxygène.
SiO^2	42,10	1,00
Al^2O^3	36,15	0,75
NaO	21,75	0,25
	100,00	

Le silicate chloruré est amorphe: il l'est également lorsqu'on le produit au sein de 10 parties de chlorure, c'est-à-dire au sein d'une masse fondue et présente la même composition dans ces nouvelles conditions. La proportion de soude ne dépasse pas 20 à 21 pour 100, même lorsqu'on prolonge l'action de la vapeur d'eau, jusqu'à ce qu'il y ait de la soude libre dans le mélange fondu.

On obtient le même silicate double neutre plus aisément avec le bromure de sodium; il est encore amorphe et retient $\frac{2}{100}$ à $\frac{4}{100}$ de bromure à l'état de combinaison.

Au sein de 20 parties d'iodure de sodium la transformation du kaolin s'opère rapidement et cette fois on obtient une combinaison iodurée cristallisée. Il suffit d'amener lentement le mélange à l'état de fusion et de s'y maintenir un quart d'heure à une demi-heure, sans qu'il soit nécessaire de dépasser le rouge-cerise sombre. On opère dans l'appareil qui a été décrit en parlant du chlorure de sodium.

Cette combinaison est altérée par l'eau et par l'alcool. Pour constater la présence des cristaux de silicate double ioduré, il faut broyer un fragment du culot dans l'alcool saturé d'iodure et examiner le dépôt sous l'objectif du microscope polarisant de M. Émile Bertrand. Cette partie

insoluble se montre composée de cristaux prismatiques biréfringents, les uns d'iodure de sodium, les autres de silicate ioduré. On distingue ces derniers en introduisant un peu d'eau ou d'alcool entre les deux plaques de verre; l'iodure pur se dissout et disparaît, tandis que les cristaux de silicate ioduré ne sont qu'altérés. L'eau use rapidement leurs arêtes et détruit leur transparence.

Il ne m'a donc pas été possible de les analyser intacts. Recueillis après un lavage rapide à l'eau, qui ne dissout toujours pas de silicate et d'aluminate, leur analyse a prouvé qu'ils étaient composés de silicate double neutre et d'iodure de sodium. La proportion de ce dernier sel s'élevait à $\frac{19}{100}$. Recueillis au sein de l'alcool concentré, déduction faite du carbonate de soude que l'alcool de lavage avait laissé associé aux cristaux, on a trouvé que dans ceux-ci la proportion d'iodure était de $\frac{23}{100}$.

On conclut de ce dernier chiffre que le silicate double neutre ioduré de sodium renferme au moins $\frac{1}{4}$ à $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'iodure combiné à un équivalent du silicate

$$2SiO^2, Al^2O^3NaO.$$

Je ferai observer que ce silicate double neutre combiné à l'iodure présente la même composition que celui qui est combiné au chlorure de sodium dans la sodalité

$$[3(2SiO^2, Al^2O^3NaO) + 2NaCl].$$

Silicate double neutre de potasse.

La potasse, comme la soude, peut former avec le kaolin un silicate double neutre capable de se combiner avec les sels haloïdes.

Pour préparer cette combinaison, on doit préférer l'iodure de potassium au chlorure et au bromure plus difficiles à décomposer que les sels de sodium correspondants.

Le kaolin de Limoges employé dans cette expérience

était exempt de chaux et de magnésie; il a été mélangé avec deux fois son poids d'iodure et chauffé pendant deux heures dans l'appareil ordinaire. La partie insoluble dans l'eau était amorphe et a présenté la composition suivante :

			Rapports d'oxygène.	Théorie $2\,SiO^2Al^3O^3KO$.	
SiO^2.....	36,80	37,5	1	37,9	1
Al^2O^3....	32,50	33,2	0,77	32,4	0,75
KO	28,70	29,3	0,25	29,7	0,25
IK	2,00	»		»	
	100,00	100,0		100,0	

On obtient donc ainsi un silicate double neutre de potasse et d'alumine, $2\,SiO^2$, Al^2O^3KO, combiné à $\frac{2}{100}$ d'iodure. Cette combinaison est encore amorphe lorsqu'on la produit au sein de 20 parties d'iodure fondu.

Propriétés des silicates doubles neutres.

Les silicates obtenus avec les sels haloïdes sont tous solubles dans les acides chlorhydrique ou nitrique, étendus de 10^{vol} à 20^{vol} d'eau, et ne se dissolvent pas dans les solutions alcalines caustiques ou carbonatées. Ils sont infusibles ou difficilement fusibles au rouge vif; mis en contact avec le papier rouge de tournesol humide, ils le bleuissent franchement. Le silicate double sodique est à peine altéré par l'eau froide; il cède à l'eau bouillante des traces de silice, un peu d'alumine et surtout de la soude, en tout $\frac{1}{100}$ à $\frac{2}{100}$. Le silicate potassique abandonne un peu de potasse à l'eau froide et de $\frac{5}{100}$ à $\frac{6}{100}$ de son poids à l'eau bouillante. Dans cette solution chaude on trouve les éléments d'un silicate très basique. Au contact de l'air humide le composé à base de soude ne change pas notablement de poids, tandis que le silicate à base de potasse absorbe peu à peu l'eau et l'acide carbonique de l'air.

Le silicate ioduré contenant $\frac{18}{100}$ à $\frac{19}{100}$ d'iodure, séché dans le vide, ne perd que 0,7 pour 100 au rouge; il est très peu hygroscopique, ne fond pas au rouge vif et laisse dégager à cette température, sous forme de vapeurs blanches, la moitié de l'iodure qu'il renferme.

Afin de savoir si le kaolin pouvait se combiner à plus d'un équivalent de potasse ou de soude, on a soumis cette argile à l'action de ces alcalis caustiques ou carbonatés fondus.

Silicates doubles obtenus avec le carbonate de potasse et la potasse.

Lorsqu'on chauffe, au sein de l'air humide, un mélange intime de kaolin hydraté et de 10 parties de carbonate de potasse pur, on observe un premier dégagement de gaz à la température du rouge-cerise, nécessaire à la fusion du mélange; cette réaction terminée, on constate qu'il s'est dégagé $1^{\text{éq}},1$ d'acide carbonique; si l'on continue à chauffer le mélange, il se produit, à partir du rouge orangé clair, un nouveau dégagement de gaz qui cesse après quinze à vingt minutes et correspond à la décomposition de deux nouveaux équivalents de carbonate alcalin.

Le produit de chacune de ces réactions, pulvérisé et traité par 100 parties d'eau froide, laisse un résidu insoluble. Celui de la première réaction est amorphe, même après une heure de fusion; le résidu de la seconde est composé de petits octaèdres monoréfringents : tous deux sont solubles dans les acides énergiques étendus de 10^{vol} à 20^{vol} d'eau.

Les silicates de deux préparations faites au rouge-cerise, l'une A, sans dépasser le rouge-cerise, et l'autre B, en chauffant jusqu'à l'apparition des premières bulles dégagées au rouge orangé, ont présenté les compositions suivantes, abstraction faite de $\frac{2}{100}$ à $\frac{3}{100}$ d'eau qu'ils renfermaient encore après leur dessiccation dans le vide :

	SiO^3.	Al^2O^3.	KO.	Rapports d'oxygène.
A............	38,20	33,8	28	1 : 0,77 : 0,23
B............	38,10	33,9	28	1 : 0,77 : 0,23

Le produit de la réaction du carbonate de potasse sur le kaolin, au rouge-cerise, est donc encore un silicate double neutre, exempt cette fois de sel haloïde et présentant sensiblement entre ses éléments les mêmes rapports d'oxygène que le feldspath calcaire, l'anorthite, dont la composition est exprimée par la formule $2\,SiO^2\,Al^2O^3\,CaO$.

Dans cette réaction 100 parties de kaolin, supposé anhydre, produisent $\frac{134}{100}$ de silicate double et l'eau dissout à l'état de silicate et d'aluminate libres $\frac{3}{100}$ au plus de la silice et de l'alumine de l'argile.

Le silicate double produit est infusible au rouge vif. Les acides étendus, les solutions alcalines, l'eau froide ou bouillante agissent sur lui de la même manière que sur le silicate obtenu avec les sels haloïdes de potassium. Les $\frac{5}{100}$ à $\frac{9}{100}$ dissous par l'eau bouillante contiennent les éléments d'un silicate basique présentant les rapports 1 : 1,6 : 0,8 entre les quantités d'oxygène contenus dans la silice, l'alumine et la potasse.

Pour obtenir, bien cristallisé, le silicate de la seconde réaction, il faut amener lentement à l'état de fusion le mélange de kaolin et de carbonate, achever d'abord la première réaction, chauffer ensuite pendant quinze à vingt minutes au rouge orangé, puis au rouge vif, jusqu'à ce que tout dégagement gazeux ait cessé et laisser refroidir lentement la masse fondue. Celle-ci pulvérisée et jetée dans 100 parties d'eau froide laisse déposer des octaèdres monoréfringents que l'on recueille et lave rapidement, afin d'éviter qu'ils absorbent l'acide carbonique de l'air; on les sèche ensuite dans le vide. Il faut recueillir avec la même célérité tous les silicates doubles basiques.

Trois expériences dans lesquelles on a prolongé de plus

en plus la calcination au rouge vif, après la fin de la réaction, ont produit $\frac{116}{100}$, $\frac{114}{100}$, $\frac{110}{100}$ de silicate insoluble pour 100 parties de kaolin supposé anhydre. On a trouvé dans la solution aqueuse, sous la forme de silicate et d'aluminate, la moitié environ de la silice du kaolin et $\frac{3}{100}$ à $\frac{6}{100}$ de son alumine. Dans ces trois préparations les octaèdres ne m'ont pas « paru » mélangés d'autres cristaux; je dis « paru », car il n'est pas possible d'affirmer que les agglomérations de cristaux mêlées aux octaèdres isolés ne sont formées que par des octaèdres; il est seulement facile de constater qu'elles sont composées d'éléments monoréfringents.

Desséchés dans le vide, et abstraction faite de $\frac{3}{100}$ d'eau qu'ils perdent au rouge vif, les trois produits obtenus ont présenté les compositions suivantes :

	SiO^2.	Al^2O^3.	KO.	Rapports d'oxygène.
Le moins chauffé	26,07	39,2	34,7	1 : 1,3 : 0,40
	25,40	38,8	35,5	1 : 1,3 : 0,45
Le plus chauffé..	24,60	41,3	34,1	1 : 1,5 : 0,45

Ces résultats semblent prouver que la combinaison qui tend à se former au rouge vif est le silicate double bibasique SiO^2, Al^2O^3KO, qui exige :

SiO^2.	Al^2O^3.	KO.	Rapports d'oxygène.
23,3	40,05	36,65	1 : 1,5 : 0,5

Les différences qui existent entre ces nombres théoriques et ceux que donnent les analyses proviennent très probablement de la présence d'une certaine quantité de sel double neutre, formé au rouge-cerise, et qui n'a pas été transformée en silicate bibasique.

Le dernier silicate affecte la forme d'octaèdres transparents, incolores, sans modifications et réguliers, puisqu'ils sont monoréfringents; les arêtes des cristaux sont à peine

altérées par l'action de l'eau froide. Le silicate bibasique séché rapidement ne contient pas de carbonate; après dessiccation dans le vide, il perd $\frac{3}{100}$ à $\frac{4}{100}$ d'eau au rouge vif e ne fond pas à cette température. L'eau froide le décompose très lentement en dissolvant surtout de la potasse avec des traces de silice et d'alumine; l'eau bouillante, renouvelée à trois reprises, dissout environ $\frac{12}{100}$ du silicate. Les rapports d'oxygène trouvés entre la silice, l'alumine et la potasse de la solution bouillante ont été en moyenne :: 1 : 1,8 : 1; et :: 1 : 1,3 : 0,4 dans les résidus insolubles.

Le silicate bibasique est facilement soluble dans les acides étendus et insolubles dans la solution de carbonate de potasse comme le silicate double neutre; il se distingue de celui-ci par sa solubilité dans les solutions alcalines caustiques; solubilité facile lorsqu'elles sont concentrées et plus lente lorsqu'elles sont étendues.

Le kaolin hydraté, attaqué par 12 à 13 fois son poids de potasse à la chaux, donne facilement naissance à un silicate double cristallisé. Il est inutile, pour le préparer, de dépasser le rouge sombre; mais il convient d'arrêter l'opération dès que le résidu insoluble dans l'eau est entièrement composé de cristaux. Pour saisir ce moment, on prélève de temps en temps, au moyen d'une spatule d'argent, une petite quantité de mélange fondu sur laquelle on essaye l'action de l'eau froide. Cette transformation une fois terminée, on abaisse lentement la température jusqu'à ce que le mélange fondu devienne pâteux; on l'enlève alors du creuset d'argent au moyen de la spatule. Si l'on attendait la solidification complète, il serait très difficile de dépasser le culot sans détériorer le creuset. On pulvérise alors la masse fondue, on la jette peu à peu, en remuant toujours, dans 100 parties au moins d'eau froide et l'on recueille rapidement les cristaux que l'on sèche enfin dans le vide.

On a analysé plusieurs silicates préparés avec la potasse à des températures différentes et, pour la désagrégation des

produits fondus, on a employé de l'eau pure ou légèrement alcaline. Dans tous les cas l'action de la chaleur a été continuée jusqu'à ce que toute la partie insoluble « parût » composée de cristaux octaédriques.

Dans les eaux mères des cristaux, on a trouvé des quantités de silicate et d'aluminate libres, d'autant plus fortes que la température atteinte pendant la fusion avait été plus élevée; mais, au-dessous du rouge sombre et jusqu'au rouge-cerise, c'est le même silicate qui prend naissance.

Voici les résultats obtenus, déduction faite de la petite quantité d'eau retenue par les cristaux et de $\frac{2}{100}$ à $\frac{4}{100}$ de chlorure d'argent restés insolubles dans l'acide chlorhydrique faible employé à dissoudre les silicates.

Température.	SiO^2.	Al^2O^3.	KO.	Rapports d'oxygène.	Désagrégation.
Inférieure au rouge sombre...	18,3	39,6	42,1	1 : 1, 9 : 0,7	Eau pure.
Au rouge sombre............	19,4	38,5	42,1	1 : 1, 7 : 0,7	»
Rouge-cerise sombre.........	19,4	37,5	43,1	1 : 1, 7 : 0,7	»
Rouge-cerise................	20,0	37,8	42,2	1 : 1,65 : 0,7	Eau $\frac{5}{1000}$ KO

La combinaison produite avec la potasse fondue paraît donc contenir plus de potasse encore que le silicate bibasique, obtenu avec le carbonate au rouge vif; mais on ne voit pas de rapports simples entre les quantités d'oxygène contenues dans la silice, l'alumine et l'alcali. Les cristaux obtenus ne semblent pas avoir été notablement altérés par l'eau froide; du moins cette action décomposante n'est trahie ni par l'usure des cristaux ni par l'état d'hydratation des silicates recueillis. Ceux-ci, desséchés dans le vide, ne perdent, en effet, que $\frac{1}{2}$ à $1\frac{1}{2}$ pour 100 au rouge.

Ce nouveau silicate basique cristallise sous la forme d'octaèdres monoréfringents dont les sommets sont quelquefois tronqués par de petites facettes du cube. Ses cristaux sont infusibles au rouge vif, insolubles dans le carbonate de potasse dissous, solubles dans les acides étendus et peu altérés par l'eau froide; toutes propriétés qui lui sont

communes avec le silicate bibasique. Il en diffère par une solubilité plus facile dans les solutions alcalines caustiques et par une plus forte décomposition sous l'action de l'eau bouillante. Celle-ci dissout $\frac{40}{100}$ du silicate. La partie soluble contient les éléments d'un silicate tétrabasique dans lequel les rapports d'oxygène sont entre eux :: 1 : 2,2 : 1,8; ceux que l'on observe dans le silicate laissé insoluble sont entre eux :: 1 : 1,5 : 0,4.

Silicates doubles obtenus avec le carbonate de soude et la soude.

Un équivalent de kaolin, $2SiO^2, Al^2O^3, 2HO$, fondu avec 13 parties de carbonate de soude pur et sec, donne naissance, au rouge-cerise, à un premier dégagement de 2 à $2\frac{1}{2}$ équivalents d'acide carbonique; au rouge orangé une seconde réaction se traduit par la décomposition de 2 à $1\frac{1}{2}$ équivalent de carbonate alcalin. Ces deux opérations, menées chacune lentement et jusqu'à ce que tout dégagement gazeux ait cessé, donnent des produits fondus qui, pulvérisés et traités par 100 parties d'eau froide, laissent insolubles des silicates doubles de compositions différentes.

Ainsi recueillis, ces silicates n'agissent pas sur la lumière polarisée tandis qu'au sein des masses fondues ils sont biréfringents. On constate cette altération, produite par l'eau, en observant entre deux nicols croisés une petite quantité des culots pulvérisée au sein de l'alcool : l'ensemble apparaît biréfringent dans toutes ses parties; si l'on ajoute peu à peu de l'eau, on voit le carbonate de soude disparaître complètement; tandis que les cristaux prismatiques des silicates doubles perdent leur biréfringence. La forme des cristaux de la première réaction est beaucoup moins altérée que celle des cristaux produits au rouge vif.

Le kaolin, après l'action du carbonate de soude au *rouge-cerise,* produit $\frac{110}{100}$ à $\frac{130}{100}$ de silicate double et l'on retrouve,

dissoutes dans l'eau, des quantités de silicate et d'aluminate libres correspondant en moyenne aux $\frac{15}{100}$ de la silice du kaolin et aux $\frac{7}{100}$ de son alumine.

Les analyses de deux produits insolubles, composés de prismes isolés ou réunis en amas, ont donné les résultats suivants, déduction faite de $\frac{3}{100}$ à $\frac{4}{100}$ d'eau qu'ils retenaient après leur dessiccation dans le vide :

SiO^2.	Al^2O^3.	NaO.	Rapports d'oxygène.
32,1	33,3	34,6	1 : 0,9 : 0,5
32,5	32,9	34,6	1 : 0,9 : 0,5

Le silicate sesquibasique, $3SiO^2, 2Al^2O^3, 3NaO$, exigerait

SiO^2.	Al^2O^3.	NaO.	Rapports d'oxygène.
31,5	36,0	32,5	1 : 1 : 0,5

Le silicate obtenu est fusible au rouge vif; traité par l'eau bouillante, il lui cède $\frac{27}{100}$ à $\frac{30}{100}$ de son poids. Le silicate dissous présente les rapports d'oxygène 1 : 1,75 : 2,20; ce sont ceux d'un silicate tétrabasique sans rapports simples entre ses éléments; dans la partie insoluble les rapports d'oxygène trouvés, 1 : 0,8 : 0,3 sont à peu près ceux d'un silicate double neutre.

Les culots obtenus, en épuisant au *rouge vif* l'action du carbonate sodique sur le kaolin, laissent insoluble dans l'eau une proportion de silicate qui ne dépasse pas la moitié du poids du kaolin supposé anhydre; les $\frac{2}{3}$ environ de la silice et de l'alumine de cette argile se retrouvent dans la solution aqueuse.

Les silicates obtenus ne présentent pas tous la même composition : celui d'entre eux qui paraissait le mieux cristallisé au sein de l'alcool et que l'eau avait transformé en un mélange de lamelles usées et de grains agglomérés devait être profondément altéré puisque, après sa dessiccation dans le vide, il retenait encore $\frac{10}{100}$ d'eau. Son analyse a donné les résultats suivants :

SiO^2.	Al^2O^3.	NaO.	Rapports d'oxygène.
27,0	44,7	28,3	1 : 1,4 : 0,5

assez rapprochés de ceux qu'exige le silicate bibasique $SiO^2 Al^2O^3 NaO$.

Ce silicate double sodique est infusible au rouge vif et cède $\frac{38}{100}$ à $\frac{40}{100}$ à l'eau bouillante.

L'action de la soude fondue sur le kaolin est très rapide; après deux à trois minutes de fusion le résidu insoluble dans l'eau se dissout déjà entièrement dans les acides étendus; si l'action de l'alcali caustique est trop prolongée, tout le produit fondu de l'opération devient soluble dans l'eau froide.

En opérant avec précaution, on a obtenu à plusieurs reprises des résidus insolubles contenant de jolis octaèdres nets, fortement biréfringents, ordinairement mélangés de grains amorphes et de plaques à aspect gélatineux. Les produits cristallisés de deux préparations, conduites de telle sorte que la partie déposée au sein de l'eau fût composée de cristaux octaédriques et de grains carrés tous biréfringents, ont donné à l'analyse les résultats suivants, abstraction faite de l'eau et du chlorure d'argent :

SiO^2.	Al^2O^3.	NaO.	Rapports d'oxygène.
30,3	29,3	40,4	1 : 0,85 : 0,65
32,4	29,2	38,4	1 : 0, 8 : 0,55

Ces silicates sont fusibles au rouge vif; ils cèdent $\frac{25}{100}$ environ de leur poids à l'eau bouillante, lui abandonnant, comme le font tous les silicates doubles précédents, un silicate plus basique que le sel primitif.

Les silicates doubles basiques de soude et ceux de potasse se comportent de même en présence des acides et des carbonates alcalins dissous; les premiers se dissolvent plus facilement dans les solutions de soude caustique que ne le font les seconds dans les solutions de potasse pure.

Action de la silice et de l'alumine mélangées sur les alcalis caustiques ou carbonatés.

La silice et l'alumine hydratées mélangées intimement, après avoir eu soin de conserver entre elles le même rapport que dans le kaolin, produisent, au sein des alcalis caustiques ou carbonatés fondus, une certaine quantité de silicates doubles insolubles dans l'eau et que dissolvent les acides étendus; mais cette quantité est toujours plus faible qu'avec le kaolin et les silicates produits ne sont pas cristallisés.

Les mêmes proportions de silice et d'alumine ont été préalablement transformées en silicates et en aluminates au sein des alcalis caustiques ou des carbonates alcalins avant d'être mélangées et soumises à l'action de la chaleur. Les produits fondus obtenus ainsi au rouge vif dans le carbonate de potasse et au rouge sombre au sein de la potasse ont laissé insolubles dans l'eau des résidus contenant alors un certain nombre de cristaux octaédriques jouissant des mêmes propriétés que ceux obtenus avec le kaolin. Ces cristaux étaient mélangés à une forte proportion de produits grenus et amorphes.

On peut donc dire que certains mélanges de silice et d'alumine « tendent » à donner les mêmes produits que le kaolin au sein des alcalis caustiques et carbonatés fondus.

Les silicates doubles sont-ils mélangés de corps étrangers?

Les silicates doubles basiques de potasse et de soude cristallisés qui viennent d'être décrits ont été produits au sein de mélanges fondus contenant des produits fusibles qui ne troublent pas leur limpidité, tels que des silicates, des alcalis purs ou carbonatés, et des produits infusibles, les aluminates alcalins, qui restent en suspension dans la masse fondue en même temps que les silicates doubles. Il y avait donc lieu de rechercher si les cristaux de ces der-

niers composés ne retenaient pas un ou plusieurs de ces produits, étrangers à leur constitution.

Il est certain d'abord que les sels doubles produits à l'aide des carbonates ne contiennent pas de ces derniers sels; ils ne donnent jamais d'effervescence avec l'acide chlorhydrique bouillant avant leur dessiccation à l'air. Il est dès lors probable qu'ils n'ont pas entraîné, en cristallisant, des quantités notables des autres composés fusibles.

La présence de grains d'aluminate ne me paraît pas à craindre, au moins dans les cristaux obtenus avec le carbonate de potasse au rouge vif, car leur transparence est parfaite.

Les octaèdres préparés avec la potasse et la soude sont, il est vrai, piquetés de petits points noirs, mais ceux-ci me semblent dus à la présence de $\frac{2}{100}$ à $\frac{4}{100}$ de chlorure d'argent, qui sont mélangés aux silicates.

Justification du mode de désagrégation employé.

Le mode de désagrégation des culots obtenus au moyen de 100 parties d'eau froide a été indiqué par l'expérience. L'eau additionnée de quelques centièmes de potasse ou de soude eût dissous et altéré les cristaux plus que l'eau pure; et, si l'on avait opéré au moyen de 30 à 50 parties d'eau seulement, les silicates et les aluminates libres contenus dans les produits fondus se seraient combinés au sein d'une eau mère trop concentrée et auraient occasionné le dépôt d'un silicate double présentant une consistance gélatineuse et une composition très éloignée de celle des silicates basiques. Deux de ces silicates produits dans des conditions différentes, l'un à base de potasse, l'autre à base de soude, ont été analysés. Dans tous deux les rapports d'oxygène ont été :: 6 : 3 : 1. On observe les mêmes rapports dans le feldspath connu sous le nom de *labradorite*.

Conclusions de la deuxième Partie.

1° Le kaolin calciné avec des sels haloïdes alcalins peut, dans certaines conditions, donner naissance à des silicates doubles neutres, $2\,SiO^2\,Al^2O^3\,RO$, aptes à former des combinaisons avec les sels haloïdes. L'une d'elles, formée de silicate alumino-sodique et d'iodure de sodium, a pu être obtenue sous la forme de cristaux prismatiques biréfringents.

2° Le kaolin, fondu avec les carbonates de potasse ou de soude au rouge vif, ou attaqué par la potasse et la soude caustiques au rouge sombre, peut servir à préparer plusieurs silicates doubles basiques cristallisés.

3° Parmi ces silicates, ceux qui sont à base de soude ne sont pas isomorphes avec les silicates doubles potassiques produits dans des conditions analogues.

4° Les résultats obtenus avec le kaolin au sein des alcalis purs ou carbonatés fondus expliquent de quelle manière ces deux réactifs opèrent l'attaque des silicates d'alumine : ils les transforment en un mélange de silicate, d'aluminate et de sels doubles, composés qui sont tous aisément solubles dans les acides étendus.

L'existence des composés cristallisés, signalés dans cette seconde Partie, a pu passer inaperçue, tant à cause de la solubilité de plusieurs d'entre eux dans les solutions alcalines, que de la température assez élevée nécessaire à la formation de quelques-uns, soit enfin à cause de l'action décomposante qu'exerce l'eau sur les sels doubles sodiques en particulier.

TROISIÈME PARTIE.

NOUVEAUX MODES DE PRÉPARATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE, DU CHLORE ET DE L'IODE.

Après avoir exposé la nature des produits fixes obtenus en faisant agir l'argile pure sur les sels haloïdes alcalins,

il me reste à faire connaître celle des composés volatils qui se dégagent pendant cette réaction.

Lorsqu'on chauffe un mélange d'argile ordinaire et de sel marin ou de chlorure de potassium, il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance au rouge sombre; si l'on continue l'action de la chaleur en présence de la vapeur d'eau, on provoque la décomposition d'une proportion importante de chlorure, proportion qui dépend de la quantité d'alumine renfermée dans l'argile employée. L'acide chlorhydrique est toujours mélangé d'une faible quantité de chlore.

Les bromures dans les même conditions donnent naissance à de l'acide bromhydrique; les iodures produisent de l'iode à cause de la décomposition complète de l'acide iodhydrique par la chaleur.

Si l'on fait usage d'argile anhydre et que l'on opère la calcination dans un courant d'air sec, on produit un abondant dégagement de chlore, de brome ou d'iode, mais la réaction est plus lente qu'avec l'argile hydratée.

On a constaté, en opérant sur quelques grammes de mélanges variés et en épuisant l'action de diverses argiles sur le chlorure de sodium, que l'on pouvait, à l'aide des argiles hydratées, obtenir la décomposition d'une quantité de sel correspondant à leur teneur en argile pure

$$2\,SiO^2, Al^2O^3, 2\,HO.$$

Avec les mêmes argiles desséchées la proportion de sel marin décomposé s'abaisse d'autant plus que la dessiccation a été poussée plus loin; la diminution est de $\frac{25}{100}$ si l'on emploie de l'argile chauffée jusqu'au rouge sombre et retenant encore $\frac{1}{100}$ d'eau; elle est de $\frac{33}{100}$ lorsque la calcination a été trop prolongée ou assez forte pour ne plus laisser que $\frac{5}{1000}$ d'eau dans les argiles.

Je me suis proposé de rechercher, en opérant dans des tubes de porcelaine sur des poids de mélanges s'élevant

à 100^{gr}, si ces nouveaux modes de préparation pourraient être utilisés dans l'industrie.

Il résulte des expériences faites pour préparer l'acide chlorhydrique que les meilleures conditions à remplir sont les suivantes :

1° Éviter l'emploi d'argiles contenant des carbonates;

2° Opérer un mélange intime de l'argile avec la quantité de sel qu'elle peut décomposer complètement. Cette proportion pour des argiles qui, supposées anhydres, contiennent $\frac{35}{100}$ d'alumine, s'élève à $\frac{22}{100}$ de leur poids, déduction faite de l'eau;

3° Amener en une demi-heure le mélange au rouge-cerise et l'y maintenir pendant trois quarts d'heure dans un courant de vapeur d'eau.

Après ce temps, on se trouve avoir recueilli l'acide correspondant aux $\frac{97}{100}$ du chlorure de sodium employé.

Cet acide n'entraîne que bien peu de fer, quelle que soit la proportion de ce métal contenue dans l'argile.

Il paraît certain que, malgré la facilité avec laquelle s'opère cette réaction de l'argile hydratée sur le sel marin, le prix de revient de l'acide produit dépasserait celui de l'acide obtenu par le procédé ordinaire.

Les conditions à remplir pour obtenir le meilleur rendement de chlore sont plus nombreuses. Ce mode de préparation du chlore exige une calcination du rouge sombre de l'argile préalablement pulvérisée, calcination conduite de manière à laisser dans l'argile $\frac{1}{100}$ d'eau environ. Il faut ensuite, comme pour l'acide chlorhydrique, opérer un mélange intime de l'argile et du sel. La calcination du mélange doit durer deux heures au moins et être faite à une température qui atteigne le rouge-cerise clair; enfin l'emploi d'un courant d'air parfaitement desséché est absolument nécessaire.

En opérant ainsi sur 100^{gr} de mélange renfermant $\frac{21}{100}$ de sel et $\frac{79}{100}$ d'argile, à $\frac{35}{100}$ d'alumine, on trouve que 100 par-

ties d'argile calcinée peuvent décomposer 18 parties de chlorure de sodium, dont $\frac{1}{4}$ produit de l'acide chlorhydrique et les $\frac{3}{4}$ restants du chlore. Il résulte de ces chiffres que 100^{gr} de sel marin ne peuvent produire plus de 25^{gr} à 30^{gr} de chlore sur les 60,7 qu'ils renferment.

Le résidu fixé d'une première préparation ne peut servir à nouveau, mais il est facile, à l'aide de l'acide sulfurique, de lui faire produire une grande quantité d'alun de soude.

Ces nouveaux modes de préparation du chlore et de l'acide chlorhydrique ne peuvent être effectués dans des appareils en fer, parce que le métal est fortement attaqué; les vases en terre réfractaire ne peuvent être employés qu'après avoir été enduits d'un vernis capable de s'opposer à la perte par diffusion des gaz dégagés.

Dans ces conditions, d'après l'avis des personnes très compétentes que j'ai consultées, il est peu probable que le nouveau mode de préparation du chlore puisse être utilisé dans l'industrie.

La préparation de l'iode au moyen de l'iodure de potassium et du kaolin est très facile; elle n'exige que le rouge sombre et peut être effectuée dans un courant d'air ordinaire. Il est de plus inutile de calciner l'argile, et en une heure de chauffe le kaolin décompose au moins $\frac{100}{100}$ d'iodure. Enfin le résidu fixe de cette opération peut servir à préparer de l'alun de potasse très pur au moyen de l'acide sulfurique.

La préparation du brome ne saurait être opérée au moyen de l'argile calcinée et des bromures, à cause de la difficulté qu'apporte le courant d'air à la condensation du brome.

DÉTERMINATION DE LA VALEUR ABSOLUE DE LA LONGUEUR D'ONDE DE LA RAIE D_2;

PAR M. J. MACÉ DE LÉPINAY.

Le problème de la détermination des valeurs absolues des longueurs d'onde des raies noires du spectre solaire, auquel j'ai été conduit dans un précédent travail ([1]), se simplifie immédiatement. Il résulte en effet, de la comparaison des mesures effectuées par divers observateurs, que ces longueurs d'onde peuvent être considérées comme connues avec une très grande exactitude, du moins en valeurs relatives. Il suffit donc de déterminer la valeur absolue de l'une d'elles pour en déduire celles de toutes les autres. J'ai choisi à cet effet la raie D_2, c'est-à-dire la plus réfrangible du groupe D.

Si nous examinons les données numériques que l'on possède à ce sujet, nous nous convaincrons immédiatement de leur insuffisance. Les nombres suivants, obtenus par la même méthode (réseaux), représenteraient en effet tous les quatre la longueur d'onde de cette radiation, dans l'air, à la température ambiante :

$5,8880 \times 10^{-5}$	[Fraunhofer ([2]), nombre adopté par M. Mascart ([3])].
5,8989	[Ditscheiner ([4])].
5,8922	[Van der Willigen ([5])].
5,8891	[Angström ([6]), air à 16°].

([1]) *Méthode pour mesurer, en longueur d'onde, de petites épaisseurs.*

([2]) *Gilbert's Annalen*, t. LXXIV; 1823.

([3]) *Annales de l'École Normale supérieure*, 1re série, t. IV, p. 7; 1867.

([4]) *Sitzungsberichte der Kais. Akademie der Wissenschaften in Wien*; octobre et décembre 1864.

([5]) *Archives du Musée Teyler*, t. I; Harlem, 1866.

([6]) *Recherches sur le spectre solaire*; Upsal, 1868.

De ces nombres, le dernier présente assurément des garanties particulières d'exactitude. Seul, en effet, il résulte d'une comparaison minutieuse, à l'étalon métrique du Conservatoire des Arts et Métiers, du pas de la vis de la machine à diviser au moyen de laquelle Angström avait déterminé la distance des traits extrêmes de deux de ses réseaux, les plus parfaits. Toutefois, en présence tout à la fois de la difficulté de tenir compte des défauts inévitables des réseaux employés et de l'impossibilité de mesurer, avec une machine à diviser, la distance des traits extrêmes avec une exactitude supérieure à quelques millièmes de millimètre (1), il m'a paru nécessaire de contrôler le nombre d'Angström par de nouvelles mesures, fondées sur un principe complètement différent. Ce n'est en effet que par la multiplicité des méthodes, ainsi que l'a fait remarquer Regnault (2), que les éléments numériques peuvent être considérés comme établis avec quelque certitude.

Méthode.

Afin d'être à l'abri des difficultés que je viens de signaler, je me suis proposé de substituer aux mesures absolues de petites longueurs celles de poids. L'avantage de cette substitution est double : la balance est de tous les instruments de mesure le plus sensible et le plus précis. D'autre part, nous nous trouverons amenés à déduire, de la perte de poids que subit, dans l'eau, un solide ayant la forme d'un cube, la longueur moyenne de ses arêtes. Or, dans ces conditions, à une erreur relative ε commise dans la détermination de ce poids correspondra une erreur relative *trois fois moindre* sur la longueur cherchée.

---

(1) La largeur de la partie striée des réseaux d'Angström étant de 2^{cm} seulement, une erreur de $0^{mm},003$ suffit pour expliquer la divergence qui existe entre le nombre trouvé par lui et celui qui résulte du travail actuel.

(2) *Dilatation des gaz* (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 73; 1847).

La méthode adoptée à cet effet peut être considérée comme inverse de celle qui a conduit à la construction du kilogramme étalon. Imaginons que l'on prenne un solide de forme géométrique définie, que l'on devra du reste contrôler en détail. Après en avoir mesuré optiquement toutes les dimensions, en fonction de la longueur d'onde de la raie D_2, prise pour unité, on pourra calculer le volume u de ce solide, exprimé en fonction de celui d'un cube qui aurait cette longueur d'onde comme côté. Si, d'autre part, on détermine la valeur absolue, en grammes, de la perte de poids de ce même solide, plongé dans l'eau distillée et privée d'air, le nombre obtenu permettra de calculer le volume, *en millilitres* [1], V de ce corps. La longueur d'onde cherchée sera donnée par

$$\lambda = \sqrt[3]{\frac{V}{u}}.$$

[1] M. Broch a publié, dans une collection malheureusement très difficile à se procurer aujourd'hui (*Commission internationale du mètre, réunion des Membres français*, 1873-1874, *Procès-verbaux*), une étude très soignée, intitulée : *Note sur la détermination par Lefèvre-Gineau du poids du décimètre cube d'eau au maximum de densité.* Dans cette Note, M. Broch a revisé minutieusement le rapport de Trallès (*Base du système métrique*, t. III, p. 558-580), seul document existant sur le précédent travail, lequel a servi de base pour la construction du kilogramme des Archives. Dans le rapport de Trallès, il a trouvé certaines anomalies ou incompatibilités, résultant d'erreurs, soit de calcul, soit d'écriture, « quelques-unes sans importance et faciles à corriger, d'autres plus importantes qui laissent des doutes de plus de conséquence sur le résultat définitif ». Partant des données premières fournies par l'auteur, il a recalculé le tout, en substituant les coefficients les plus nouveaux et les plus exacts sur le poids et sur la dilatation de l'air, ainsi que sur la dilatation de l'eau. La conclusion de cette étude est que « probablement le décimètre cube d'eau distillée à la température du maximum de densité et dans le vide pèse moins que le kilogramme, mais que la différence n'excède pas 120^{mg} comme limite extrême et n'excède pas 90^{mg} pour l'eau saturée d'air ». Aussi M. Broch a-t-il proposé (*Comité international des Poids et Mesures, Procès-verbaux*, p. 29; 1880), pour distinguer le volume d'eau pure au maximum de densité pesant 1^{kg} et le volume du décimètre cube déduit par mesure directe du prototype du mètre, de réserver au premier le

La longueur d'onde ainsi obtenue sera exprimée, il est vrai, non en centimètres, mais en fonction d'une unité de longueur vraisemblablement un peu plus grande, qui est le côté d'un cube qui, rempli d'eau distillée, privée d'air, à 4°, en contiendrait 1^{gr}. C'est là toutefois une unité de longueur bien définie, et le nombre obtenu pourra être corrigé aussitôt que de nouvelles déterminations auront permis de connaître le rapport exact du litre au décimètre cube.

La matière adoptée pour effectuer ces opérations est le quartz, pour lequel les données numériques nécessaires pour les corrections de température sont connues avec exactitude. La forme adoptée est celle d'un cube, de 1^{cm} environ de côté, dont l'un des couples de faces est normal à l'axe optique. Cette forme est exigée pour l'emploi de la méthode optique, qui a permis d'en mesurer les dimensions en longueur d'onde. Ajoutons que j'étais certain, grâce à l'habileté de M. Laurent, aidée par l'emploi des appareils imaginés par lui pour contrôler la planéité des surfaces et leur rectangularité, d'avoir un cube travaillé avec une rare perfection ([1]).

Ce Mémoire se décomposera naturellement en deux Parties. Dans la première, je donnerai le détail des mesures optiques. La seconde sera consacrée à l'exposé des opérations faites au moyen de la balance.

---

nom de *litre;* la valeur du litre dépend ainsi de celle du kilogramme et non de celle du mètre.

Si l'on admet ainsi que la différence entre le litre et le décimètre cube soit de 0,12 millilitre, on trouve que l'unité de longueur adoptée dans le cours de ce travail excède vraisemblablement le centimètre de $\frac{1}{25000}$ de sa valeur.

([1]) *Journal de Physique*, 2e série, t. II, p. 411; 1883. *Voir* plus loin, première Partie : *Vérification de la planéité des faces.*

PREMIÈRE PARTIE.

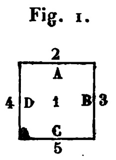
MESURES OPTIQUES.

Étude du cube par les franges de Talbot. — Définitions et discussion.

La méthode employée pour mesurer les dimensions du cube en fonction du centimètre de Fraunhofer ([1]), et par suite en fonction de la longueur d'onde de la raie D_2, est celle des franges de Talbot décrite dans le Mémoire précédent; je crois, par suite, inutile d'y revenir. Il a suffi, pour ramener ces mesures à celles d'épaisseurs ne dépassant pas 2^{mm}, d'utiliser les lames auxiliaires parallèles à l'axe, de 2^{mm}, 4^{mm} et 6^{mm} précédemment étudiées (L.2, L.4, L.6), et de mesurer à cet effet les différences d'épaisseur du cube et des lames L.6 et L.2 superposées ([2]).

Il était indispensable, avant d'entreprendre ces déterminations, de pouvoir éviter toute confusion entre les diverses faces, arêtes et sommets du cube. On en a à cet effet considéré les faces comme numérotées, ainsi que le

Fig. 1.



sont celles d'un dé à jouer. Les faces 1 et 6 sont normales à l'axe optique. La face 1 étant tournée en avant, les faces latérales se trouvent disposées comme l'indique la *fig.* 1. Pour achever de les définir, on a utilisé comme repère une

([1]) Défini par la condition que la longueur d'onde, dans l'air à 0° et à la pression normale, correspondant à la raie D_2, soit exprimée par le nombre $5,8880 \times 10^{-5}$ cent.

([2]) $(L.6 + L.2)_0 = 0,799950$ cent. de Fraunhofer à 0°.

petite écaille qui présentait l'aspect indiqué sur la figure (ses dimensions y sont exagérées).

Afin d'éliminer en grande partie l'influence des défauts soit de planéité, soit de parallélisme des faces, on a mesuré la distance de chaque couple de faces, en quatre régions différentes, telles que A, B, C, D, correspondant aux milieux des quatre faces latérales. On a donc effectué en tout douze mesures d'épaisseur.

Dans ce qui suit, chacune de ces épaisseurs sera désignée par la lettre E suivie de trois chiffres; le premier et le dernier indiquent les faces dont on détermine la distance; celui du milieu, celle des faces latérales au milieu de laquelle correspond la mesure effectuée. L'épaisseur en A sera par exemple désignée par le symbole E(1-2-6).

L'étude du cube n'est pas, le plus souvent, aussi simple que l'a été celle des lames auxiliaires. Il est donc nécessaire d'examiner les trois cas qui peuvent se présenter. Nous rappellerons que les sections principales des lames auxiliaires ont toujours été verticales (parallèles aux traits du réseau); mais il n'en est plus toujours ainsi pour le cube.

Premier cas. — Lorsque l'axe optique du cube est vertical (face 1 en haut ou en bas), les sections principales de toutes les lames sont parallèles, et le même mode d'observation et de calcul précédemment exposé est applicable. On a soin de polariser la lumière incidente dans le plan horizontal, afin de n'utiliser que les rayons ordinaires.

Deuxième cas. — Lorsque l'axe optique du cube se trouve être horizontal (face 1 à droite ou à gauche), les sections principales du cube et des lames auxiliaires sont perpendiculaires. La disposition la plus favorable (celle qui donne les franges de Talbot les plus espacées) consiste à polariser la lumière dans le plan vertical. On utilise de la sorte les rayons ordinaires dans le cube, extraordinaires

dans les lames. Ce cas peut se ramener facilement au précédent.

Soit, en effet, p' le numéro d'ordre de l'une des franges observées. L'épaisseur E_t du cube à la température t de l'expérience sera donnée, en employant les mêmes notations que dans le Mémoire précédent, par

$$(1) \qquad 2\frac{N_t - \nu_t}{\Lambda} E_t - 2\frac{N'_t - \nu_t}{\Lambda}(L.6 + L.2)_t = p',$$

ce que l'on peut écrire

$$(2) \qquad 2\frac{N_t - \nu_t}{\Lambda}[E_t - (L.6 + L.2)_t] = p' + \varpi = p,$$

en posant

$$(3) \qquad \varpi = 2\frac{N'_t - N_t}{\Lambda}(L.6 + L.2)_t.$$

L'équation (2) montre que l'on ramène immédiatement e cas actuel au précédent, en ajoutant aux valeurs trouvées pour p' la quantité ϖ, qui a une signification physique simple : *on peut considérer ϖ comme une fonction continue de la longueur d'onde, dont les valeurs entières représentent les numéros d'ordre des franges de Fizeau et Foucault que sont susceptibles de produire les lames auxiliaires employées.*

Ces valeurs de ϖ ont été, pour les quatre régions utilisées du spectre, directement déterminées par l'expérience. On a admis que, pour toutes ces radiations, ϖ variait d'une même fraction de sa valeur pour une même variation de température [1].

Troisième cas. — Le troisième cas se présente pour les quatre mesures relatives à la distance des faces 1 et 6. La

---

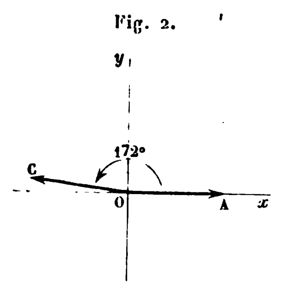
[1] Les données numériques nécessaires pour les corrections de température ne sont en effet connues que pour la raie D (DUFET, *Journal de Physique*, 2e série, t. III; 1884).

lumière traverse alors le cube dans la direction de l'axe optique. Si l'on polarise la lumière incidente dans le plan vertical, les rayons qui interfèrent sont bien ordinaires des deux côtés; la méthode ordinaire d'observation et de calcul est donc applicable. Le pouvoir rotatoire joue toutefois un rôle important qu'il s'agit d'examiner.

Le cube employé est un quartz lévogyre. Son épaisseur étant d'environ $0^m,01$, la rotation (vers la gauche) du plan de polarisation sera de 172° environ pour la raie C, de 217° pour la raie D, de 275° pour la raie E, de 325° pour la raie F.

Soit dès lors, dans les quatre figures qui suivent, OA la direction qu'aurait, à un instant déterminé, la vibration qui émergerait du cube si le pouvoir rotatoire n'existait pas. Au voisinage de la raie C (*fig.* 2), cette vibration se

Fig. 2.



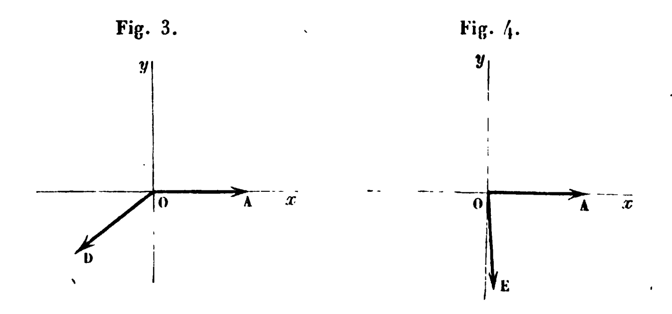
trouve transportée en OC. Cette dernière peut être décomposée en deux, l'une dirigée suivant Oy, et qui ne peut interférer avec la vibration qui sort des lames auxiliaires, car elle lui est perpendiculaire. La seule composante efficace, c'est-à-dire la seule qui contribue à former les franges de Talbot, est celle qui est dirigée suivant Ox. Nous voyons que, dans le cas actuel, elle est dirigée en sens contraire de OA.

Deux conséquences résultent de là : 1° au voisinage de la raie C, les franges de Talbot seront à peu près aussi

visibles que si le pouvoir rotatoire n'existait pas; 2° tout se passera comme si, par suite de ce dernier, l'amplitude avait changé de signe, ou encore comme s'il y avait eu perte d'une demi-longueur d'onde. *Les numéros d'ordre des franges de Talbot, visibles au voisinage de cette raie,* sont donc des nombres entiers pairs, au lieu d'être entiers impairs. En d'autres termes, les franges noires que l'on observe occupent dans le spectre les positions qui correspondraient aux maxima d'intensité si le pouvoir rotatoire n'existait pas.

Les *fig.* 3, 4 et 5, qui correspondent aux raies D, E et F, s'interprètent de même :

Pour la raie D, les franges de Talbot sont assez visibles, et correspondent également à des *numéros d'ordre pairs.*



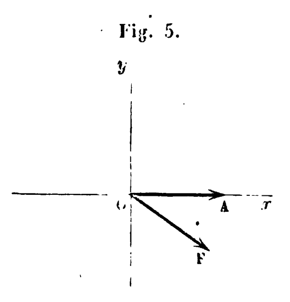
Pour la raie E et, par suite, sensiblement pour la raie b_1, les franges de Talbot sont à peu près invisibles. On n'a pu, en effet, dans ce cas, utiliser cette région du spectre.

Enfin, au voisinage de F, les franges de Talbot redeviennent visibles et correspondent à des *numéros d'ordre impairs,* comme si le pouvoir rotatoire n'existait pas.

Il nous reste encore à indiquer ce que deviennent, dans le cas actuel, les corrections de température. Elles sont ici un peu plus complexes, parce que le cube et les lames auxiliaires n'ont pas les mêmes coefficients de dilatation

dans une direction parallèle à celle des rayons lumineux qui les traversent. En employant les mêmes notations que dans le Mémoire précédent [1], on établit sans aucune

Fig. 5.



difficulté la formule suivante, qui permet de calculer dans ce cas l'épaisseur, à 0°, E_0 du cube

$$Y\frac{E_0}{c} = p + Y\frac{(L.6 + L.2)_0}{b}.$$

Résultats des mesures relatives au cube.

L'ensemble des résultats obtenus est résumé dans les Tableaux suivants :

E(1 — 6) [2].

Raies.	E(1-2-6).	E(1-3-6).	E(1-4-6).	E(1-5-6).
C..........	0,993951	0,993965	0,993991	0,994004
D_2........	0,993951	0,993964	0,993975	0,994001
F..........	0,993943	0,993960	0,993984	0,994002
Moyennes ...	0,993948	0,993963	0,993983	0,994002
Températures	10°,2	9°,6	10°,6	9°,3
Épaisseurs du cube à 0°...	0,994051	0,994065	0,994087	0,994103
Moyenne.....	$E_0(1-6) = 0,994077$ cent.			

(1) *Corrections de température et de pression.*

(2) *Troisième cas.*—Les nombres inscrits dans ce Tableau sont les valeurs de $\frac{E_0}{c}$. Ce sont les moyennes de trois séries de mesures.

$E(2-5) - (L.6 + L.2)$ [1].

Raies.	E(2-1-5).	E(2-3-5).	E(2-4-5).	E(2-6-5).
C..........	0,193814	0,193830	0,193809	0,193802
D_2..........	0,193806	0,193824	0,193805	0,193808
b_1..........	0,193805	0,193826	0,193814	0,193800
F..........	0,193802	0,193822	0,193809	0,193805
Moyennes ...	0,193807	0,193826	0,193809	0,193804
Températures	12°,8	10°,6	12°,9	10°,6
Épaisseurs du cube à 0°...	0,993763	0,993783	0,993765	0,993762
Moyenne....	$E_0(2-5) = 0,993768$ cent.			

$E(3-4) - (L.6 + L.2)$.

Raies.	E(3-1-4).	E(3-2-4).	E(3-5-4).	E(3-6-4).
C..........	0,193684	0,193732	0,193712	0,193701
D_2..........	0,193684	0,193724	0,193705	0,193705
b_1..........	0,193680	0,193735	0,193702	0,193712
F..........	0,193686	0,193732	0,193704	0,193710
Moyennes ...	0,193684	0,193731	0,193706	0,193707
Températures	12°,8	17°,6	15°,2	11°,6
Épaisseurs du cube à 0°...	0,993640	0,993683	0,993660	0,993664
Moyenne....	$E_0(3-4) = 0,993662$ cent.			

Pour exprimer ces mêmes dimensions en fonction de la longueur d'onde de la raie D_2 dans le vide, il suffirait de diviser ces divers nombres par $5,8897 \times 10^{-5}$.

Si l'on compare les nombres relatifs à un même couple de faces, on constate de légères divergences, qui ne dépassent pas toutefois le $\frac{1}{40000}$ de l'épaisseur moyenne. Elles ne peuvent provenir uniquement des erreurs d'observation et doivent être attribuées, en partie, à des irrégularités soit de parallélisme, soit de planéité des faces. Quelque faibles que paraissent être ces dernières, il est important de les étudier en détail.

(1) Dans ce Tableau et dans le suivant, les nombres inscrits sont les différences apparentes d'épaisseur du cube et des lames auxiliaires. Ce sont les moyennes de deux séries de mesures.

Vérification des angles du cube.

Je crois inutile de donner le détail des mesures effectuées sur les douze dièdres du cube. De tous ces angles en effet deux seulement se sont trouvés erronés de 20″, et pour les autres l'erreur n'a pas dépassé 10″.

En présence de ce résultat et si l'on tient compte de ce que, dans les mesures optiques, les faces du cube n'étaient guère réglées qu'à 2′ ou 3′ près par rapport au faisceau lumineux qui le traversait, on voit que *l'on peut considérer les douze mesures d'épaisseur qui ont été effectuées, comme correspondant, pour un même couple de faces, à des directions parallèles entre elles, et, pour les trois dimensions du cube, à des directions rectangulaires*. Le volume du cube, à 0°, exprimé en fonction du centimètre de Fraunhofer, sera dès lors donné par le produit des trois dimensions moyennes, exprimées en fonction de cette même unité.

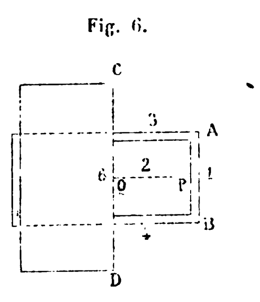
Vérification de la planéité des faces.

Ce calcul, toutefois, ne peut être considéré comme exact que si les faces du cube sont parfaitement planes. Si nous supposons, en effet, que les surfaces en soient toutes légèrement convexes (résultat habituel du travail de polissage), comme la méthode des franges de Talbot ne permet de mesurer que les épaisseurs au voisinage immédiat des bords, les nombres obtenus seront tous plus faibles que l'épaisseur moyenne correspondante, et le volume du cube, ainsi calculé, sera trop petit.

L'emploi des franges de Newton, pour cette étude de la forme des surfaces du cube, était tout indiqué. A cet effet, sur la lame L′.4 (*fig.* 6), servant de support, reposaient, à droite le cube, à gauche les lames L.6 et L.4, superposées. Si l'on place alors obliquement au-dessus la

lame L. 2 (que l'on peut considérer comme parfaitement plane), celle-ci se trouve reposer, d'une part sur le bord extérieur AB du cube, de l'autre sur le bord intérieur CD des lames auxiliaires. On obtient de la sorte une lame

Fig. 6.



mince d'air, en forme de coin, dont le sommet est en AB, la base en CD, et dont l'épaisseur maximum, en cette dernière région, est d'environ $0^{cm},005$. C'est dans cette lame mince que se produisent les franges.

L'éclairage normal était obtenu au moyen d'une lamelle de microscope, inclinée à 45°, qui renvoyait normalement la lumière monochromatique du gaz salé. L'observation des franges s'effectuait au moyen du microscope d'une machine à diviser. Le tout était réglé de telle sorte que la croisée des fils du microscope se déplaçât sensiblement au-dessus de la ligne PQ, parallèle aux côtés du cube, et passant par le centre de la face étudiée.

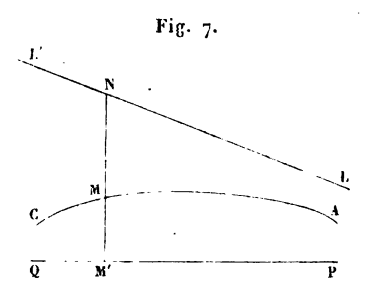
Afin de pouvoir effectuer toutes les corrections nécessaires, on a dû faire en tout douze séries de mesures, à savoir, pour chaque face, le long des deux parallèles aux côtés, passant par son centre.

Un résultat immédiat de ces expériences est que, dans la partie moyenne, les franges sont équidistantes. Par contre, elles sont, en général, un peu plus écartées au voisinage du sommet du coin, et un peu plus resserrées près de la base de ce dernier. On en conclut que les faces du

cube sont toutes sensiblement planes sur la majeure partie de leur étendue, et, en général, très légèrement convexes près des bords.

Pour déduire de ces expériences la forme de la surface étudiée du cube, représentons par Z le nombre de franges

Fig. 7.



comprises entre l'une quelconque d'entre elles prise pour origine, et l'une de celles que l'on a mesurées; soit x la distance de cette dernière au bord externe AB. La différence des épaisseurs de la lame mince en ces deux régions est $Z\frac{\lambda}{2}$. Imaginons alors (*fig.* 7) un plan PQ mené parallèlement à la partie centrale plane de la face étudiée. La distance M'N d'un point de ce plan à la face inférieure L'L de la lame oblique L. 2 peut être représentée par $Z'\frac{\lambda}{2}$, et l'on peut poser

$$Z' = ax + b,$$

relation dans laquelle le coefficient a est donné par

$$Z'_2 - Z'_1 = Z_2 - Z_1 = a(x_2 - x_1),$$

x_1 et x_2 étant les distances au bord de deux des franges observées, un peu éloignées l'une et l'autre des bords et Z_2, Z_1 les valeurs correspondantes de Z. On voit que, en une région quelconque, M, la distance M'M du plan PQ à la face du cube est donnée par

$$MM' = z\frac{\lambda}{2} = (Z' - Z)\frac{\lambda}{2}.$$

La constante b a été calculée chaque fois, de telle sorte que toutes les valeurs de z fussent positives (aux erreurs près d'expérience), et nulles près de l'un des bords du cube.

Dans les figures ci-après, qui résument les résultats obtenus, on a représenté, pour les abscisses, $0^{cm},1$ par $0^{cm},1$, et pour les ordonnées, $\frac{\lambda}{2}$ par $0^{cm},1$. Les nombres inscrits entre parenthèses désignent les faces du cube. On peut constater, par exemple, que les mesures faites dans le cas de la *fig.* 6 conduisent à la construction de la première de ces courbes ([1]).

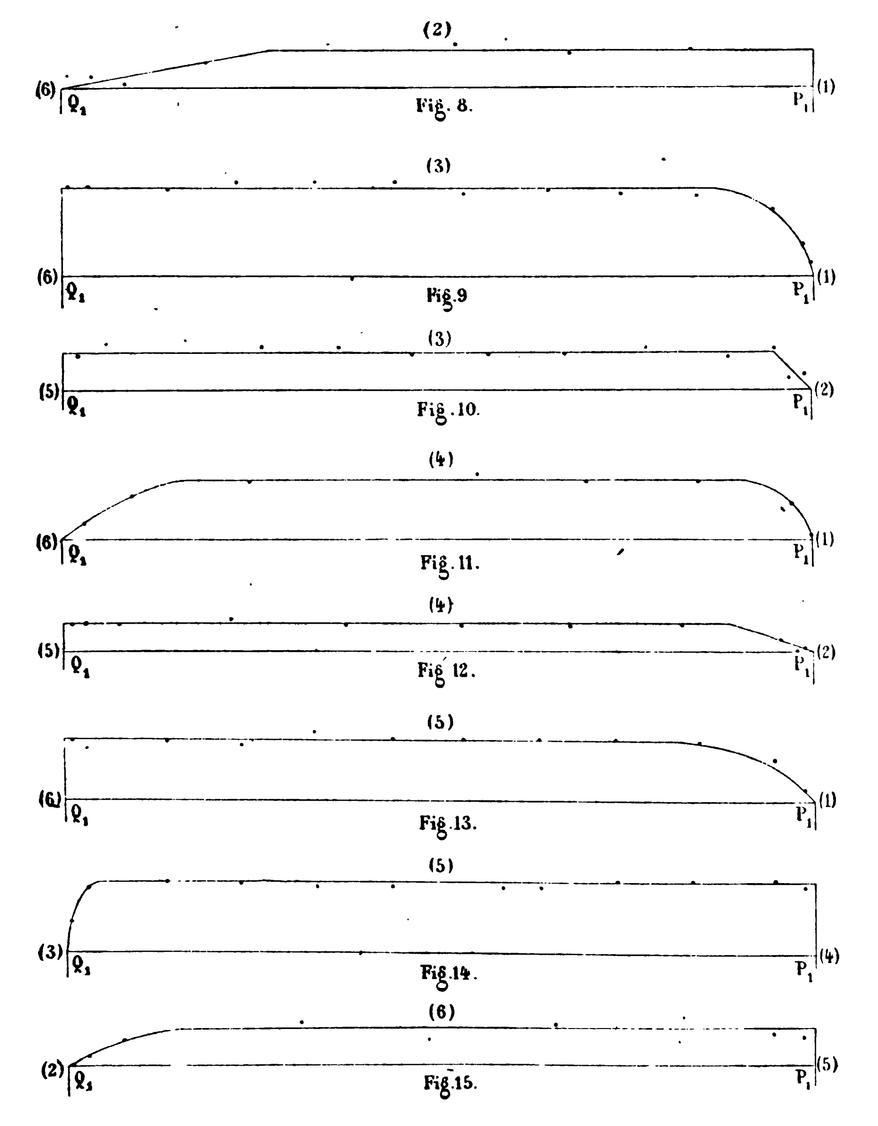
Je crois inutile d'entrer dans le détail du calcul des corrections des épaisseurs, qui ne présente aucune difficulté, et dont les *fig.* 8 à 15 fournissent tous les éléments nécessaires. Il repose sur les deux remarques suivantes : 1° les franges de Newton se sont constamment présentées sous la forme de lignes parfaitement droites, parallèles aux bords du cube, sauf au voisinage immédiat de leurs extrémités : on en conclut que chacune des faces du cube peut être assimilée, sur la plus grande partie de son étendue, à une surface cylindrique dont les *fig.* 8 à 15 représentent les courbes de base; 2° le faisceau solaire qui traversait le cube, au voisinage des bords, lors des mesures faites par les franges de Talbot, avait une largeur de $0^{cm},1$ sur $0^{cm},2$ environ de hauteur. C'est à l'*épaisseur moyenne* de régions du cube ainsi définies que correspondent les mesures effectuées par cette méthode.

C'est ainsi qu'on a trouvé, pour les valeurs des épaisseurs moyennes corrigées du cube, à 0°, en fonction du centimètre de Fraunhofer, les nombres

$$E_0(1-6) = 0,994077,$$
$$E_0(2-5) = 0,993771,$$
$$E_0(3-4) = 0,993666.$$

([1]) On a jugé inutile de dessiner celles d'entre elles qui se réduisent sensiblement à des lignes droites.

Les corrections ainsi faites sont manifestement infé-



rieures aux erreurs possibles. Encore était-il indispensable de le démontrer.

Nous admettrons finalement que le volume u du cube, à 0°, exprimé en fonction du volume du cube qui aurait pour côté la longueur d'onde de la raie D_2 dans le vide, a pour valeur

$$u = \frac{0,994077 \times 0,993771 \times 0,993666}{(5,8897)^3} \times 10^{15}.$$

DEUXIÈME PARTIE.

PESÉES.

Méthode.

Pour déterminer le volume, en millilitres, du cube, il aurait suffi, théoriquement, de déterminer la perte de poids qu'il subit lorsqu'on le plonge dans l'eau distillée et privée d'air. Les difficultés que présentent les pesées hydrostatiques et surtout le désir d'obtenir une plus grande exactitude en opérant sur des poids plus considérables m'ont conduit à suivre une marche indirecte, mais plus précise. On a, à cet effet : 1° déterminé, par comparaison avec un étalon en quartz, le poids, en valeur absolue, du cube; 2° déterminé, en opérant sur un échantillon *tiré du même morceau que le cube,* mais plus lourd (13^{gr} environ), sa densité. Le quotient de ces deux nombres donne le volume cherché. Il fut nécessaire, en outre, de passer en revue les quelques écailles inévitables que présentaient les arêtes ou les sommets du cube, afin d'en déterminer, aussi exactement que possible, le volume total. Ce dernier doit être, en effet, ajouté au précédent, pour obtenir celui qu'aurait eu le cube si toutes les arêtes en avaient été parfaitement vives sur toute leur étendue.

La balance dont j'ai fait usage est une balance de Becker's sons, à cavaliers. Déplacer l'un de ces derniers de 1 division revient à augmenter ou à diminuer la charge du plateau correspondant de 0^{mg},1. La sensibilité de la

balance est telle qu'un déplacement de 1 division de l'aiguille indicatrice correspond, en moyenne, à $0^{mgr},17$. En estimant par suite chaque fois à $\frac{1}{10}$ de division la position d'équilibre de l'aiguille (1), on peut estimer les $0^{mgr},02$. La concordance complète des pesées effectuées à des époques différentes est, du reste, la meilleure preuve du degré d'exactitude obtenu.

La boîte de poids employée avait été fournie par Deleuil. Les poids sont en laiton, la subdivision du gramme en platine. L'étalonnage des poids était loin d'être parfait. D'autre part, le laiton est une médiocre matière métrologique, car il s'altère peu à peu. Ces deux causes d'erreur ont été éliminées, grâce à la précaution que l'on a prise, *avant* et *après* chacune des deux séries de pesées effectuées à des époques différentes, de comparer soigneusement tous les poids employés les uns par rapport aux autres (2).

Pesées du cube.

La pesée du cube a été effectuée, comme contrôle, à deux reprises, avant et après les mesures optiques. L'étalon de poids qui a servi pendant toutes ces opérations est

---

(1) Déduite de l'observation de trois élongations consécutives par la formule

$$\alpha = \frac{\alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_3}{4}.$$

(2) Afin d'éviter tout calcul, on a, pour dresser les Tableaux des valeurs de ces poids, pris pour unité arbitraire, voisine de 1^{mgr}, la surcharge produite par un déplacement de 10 divisions de l'un ou de l'autre cavalier (on a, à diverses reprises, constaté leur parfaite équivalence). On a admis que, pendant toute la durée d'une même série de pesées, le rapport du poids apparent, dans l'air, de la subdivision en platine, à celui de 1^{gr} en laiton, était constant. Cette supposition est légitime, ainsi qu'on peut aisément s'en convaincre, pour des pesées ne comportant pas une précision supérieure à $0^{mgr},01$. Pendant une même série de pesées, la pression atmosphérique n'a pas d'ailleurs varié de plus de 1^{cm} de mercure, et la température de l'air de plus de 3°.

un morceau de quartz que M. Thiesen, adjoint au Bureau international des Poids et Mesures, a bien voulu peser. Son poids absolu dans le vide est de $9^{gr},82109$, à quelques centièmes de milligramme près. L'emploi d'un étalon en quartz présente, dans le cas actuel, le grand avantage de faire disparaître, par des opérations convenablement conduites, toutes les corrections de poussée de l'air. A cet effet, la série complète des opérations pour une pesée était : 1° quartz étalon sur le plateau de droite; 2° quartz étalon sur le plateau de gauche; 3° cube à droite; 4° cube à gauche; 5° cube à droite; 6° quartz étalon à gauche; 7° quartz étalon à droite. On a pu, toutefois, simplifier quelquefois cette marche, sans modifier le résultat.

La méthode de double pesée adoptée est donc, en principe, celle de transposition due à Gauss. La marche plus complexe qui a été suivie avait pour but d'éliminer les causes d'erreur, telles qu'un déplacement continu de la position d'équilibre de la balance, qui auraient pu provenir du trop grand voisinage de l'observateur. Les deux bras du fléau étant presque égaux (rapport : 1,000005), on a pu substituer à la moyenne géométrique des poids obtenus leur moyenne arithmétique.

Pour effectuer l'une quelconque de ces pesées, on établissait tout d'abord l'équilibre par des poids marqués, à 2^{mgr} ou 3^{mgr} près, par excès ou par défaut. L'un des cavaliers restant fixe, on déterminait, en déplaçant l'autre, les deux divisions entre lesquelles ce dernier aurait dû être placé pour ramener l'aiguille indicatrice au zéro. Le cavalier mobile étant alors placé successivement sur l'une puis sur l'autre de ces divisions, on observait la position correspondante de l'aiguille. De ces deux observations on déduisait, par interpolation, la position du cavalier qui correspondait à l'équilibre.

Les résultats ainsi obtenus sont résumés dans les deux Tableaux suivants :

Pesées du cube avant les mesures optiques (grammes).

Pesées.	Première vérification des poids.	Deuxième vérification des poids.
Première....	2,60473	2,60477
Deuxième ...	2,60473	2,60477
Troisième ...	2,60471	2,60475
Quatrième...	2,60473	2,60477

Moyenne : 2^{gr},60475.

Pesées du cube après les mesures optiques.

Pesées.	Troisième vérification des poids.	Quatrième vérification des poids.
Première....	2,60463	2,60459
Deuxième ...	2,60466	2,60461
Troisième ...	2,60463	2,60459

Moyenne : 2^{gr},60462.

Le poids du cube, après les mesures optiques, est, on le voit, un peu plus faible qu'avant ces mêmes mesures. Ce résultat, prévu à l'avance, est dû à ce que, durant ces dernières, deux nouvelles écailles s'étaient produites par accident, aux sommets 1-2-3 et 1-5-4. Du reste, quelques écailles inévitables ayant existé lors des premières pesées, l'un et l'autre poids est plus faible que celui qu'aurait eu le cube si les arêtes en avaient été parfaitement vives sur toute leur étendue. Or, c'est ce dernier qu'il s'agissait, en réalité, de déterminer.

Pour estimer, aussi exactement que possible, après l'une et l'autre pesée, le volume total des écailles, celles-ci furent passées en revue au moyen du microscope de la machine à diviser. L'arête que l'on voulait étudier était orientée parallèlement à l'axe de la vis micrométrique, et l'un des fils du réticule du microscope perpendiculairement à cette même direction. La face supérieure du cube était fortement éclairée par une lamelle de microscope inclinée à 45°, qui renvoyait normalement la lumière d'une lampe. Pour chaque arête, deux séries d'observa-

tions furent faites, en plaçant en haut l'une, puis l'autre des deux faces adjacentes. Dans chacune de ces positions du cube et pour chaque écaille, on en mesurait directement la longueur; quant aux dimensions transversales, on en estimait à vue d'œil le rapport à la longueur mesurée. Pour calculer le volume de chacune d'elles, on en assimilait la forme à celle du solide géométrique (prisme, tronc de pyramide, etc.) dont elle se rapprochait le plus. De pareilles estimations ne sont sans doute qu'approximatives, mais le volume total des écailles a été, dans l'un et l'autre cas, très faible. On a trouvé, en effet :

	Volume total.	Poids total ($d = 2,65$).
Avant	$0^{mmc},021$	$0^{gr},00006$
Après	$0^{mmc},073$	$0^{gr},00019$

Les poids corrigés du cube sont donc

Première série........	$2,60475 + 0,00006 = 2^{gr},60481$
Deuxième série.......	$2,60462 + 0,00019 = 2^{gr},60481$

Cette complète concordance n'est évidemment qu'un fait accidentel; on est en droit, toutefois, de considérer cette valeur commune du poids corrigé du cube comme exacte, à 2 ou 3 centièmes de milligramme près.

Densité du quartz.

La détermination directe de la densité du quartz qui constitue le cube était nécessaire. Les deux densités du quartz, mesurées jusqu'ici dans les conditions les plus favorables, sont, en effet,

$$d_0 = 2,651223 \text{ [D}^{r}\text{ J. Herr (1)]}$$

et

$$d_0 = 2,65074 \text{ [Marek (2)].}$$

(1) *Ueber das Verhältniss des Bergkrystallkilogrammes, welches bei Einführung der metrischen Maasses in Oesterreich das Urgewicht bilden soll zum Kilogramme der Archive in Paris*, p. 59; Wien, 1870.

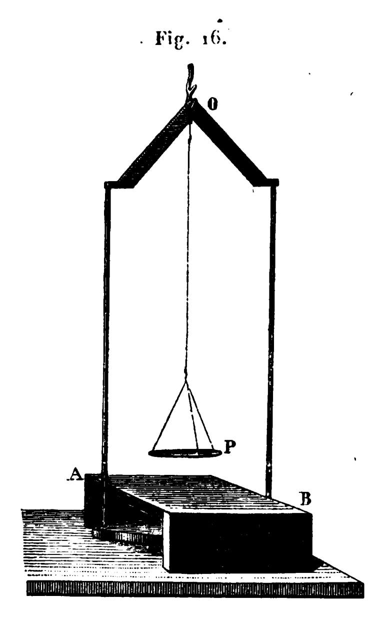
(2) *Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures*, t. III, p. D. 90; 1884.

Une pareille divergence indique nettement que les propriétés physiques du quartz varient d'un échantillon à un autre.

Je ne ferai que signaler les divers essais que j'ai faits en vue de mesurer directement, sur le cube lui-même, sa densité, en opérant par la méthode du flacon : les variations de poids, tant par l'évaporation de l'eau dans le tube capillaire que par des fuites, que l'on ne peut éviter, qui se produisaient entre le goulot et le bouchon rodé, rendaient toute pesée précise impossible. On a eu recours à la méthode des pesées hydrostatiques, adoptée par le Bureau international des Poids et Mesures.

La *fig*. 16, qui représente l'extrémité droite de la ba-

Fig. 16.



lance, indique la disposition adoptée. Le vase plein d'eau (non figuré) était placé sur la planchette AB qui, fixée en avant et en arrière à deux planchettes verticales, se trou-

vait reposer par leur intermédiaire sur le socle de la balance et passer, sans le toucher, au-dessus du plateau. Dans l'eau du vase plongeait un plateau de platine P, assez lourd (13gr, 16) pour tendre, même sans surcharge, le fil fin de platine (diamètre 0cm,01) qui le soutenait. Ce dernier se terminait en haut par un crochet qui traversait l'ouverture O.

L'eau employée était de l'eau distillée qui le fut de nouveau, avant chaque opération, dans un appareil en verre. Le vase étant rempli d'eau jusqu'à un trait de repère, le quartz, bien nettoyé (13gr environ), était placé sur le plateau et ce dernier immergé dans l'eau. On portait le tout sous la cloche d'une machine pneumatique. L'appareil étant ensuite mis en place sur la balance, au bout d'un temps suffisant pour que la température de l'eau fût redevenue très voisine de la température de l'air, on procédait aux pesées. On opérait donc sur de l'eau distillée, *privée d'air,* dont la densité, à la température de l'expérience, est donnée par la Table dressée par M. Marek (1). La température de l'eau était mesurée avant et après chaque pesée hydrostatique par un thermomètre Baudin, divisé en dixièmes de degré, dont le zéro fut vérifié à diverses reprises. Celle de l'air l'était par un thermomètre suspendu dans la cage de la balance, gradué en degrés; on en estimait le dixième. La pression atmosphérique était donnée à 0m,0001 près par un baromètre métallique comparé au préalable avec un baromètre étalon (2).

(1) *Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures,* t. III, p. D.89; 1884.

(2) Il était inutile de déterminer simultanément l'état hygrométrique de l'air. La température étant restée, pendant toutes ces pesées, voisine de 14°, il a suffi d'admettre, comme coefficient de dilatation de l'air, *supposé sec,* le nombre $\alpha = 0,00387$, pour obtenir, pour le poids du millilitre d'air, le même résultat que si l'état hygrométrique avait été 0,5. L'erreur que l'on peut commettre dans le calcul de la densité du quartz est alors au plus égale à 6 unités du sixième ordre décimal et n'est que le dixième des erreurs possibles d'observation.

La marche d'une opération était : 1° pesée du quartz et du plateau dans l'eau; 2° pesée du plateau seul dans l'eau; 3° pesée du quartz dans l'air. Quelques remarques doivent être faites à ce sujet.

Pour déduire des deux premières pesées le poids apparent du quartz dans l'eau, il était indispensable que la partie immergée du fil de platine restât absolument la même dans les deux cas. A cet effet, après la première pesée, au lieu d'enlever le quartz, on le faisait tomber au fond du vase : le niveau du liquide était bien invariable.

Les variations de température de l'eau ayant été très faibles pendant la durée totale de ces deux pesées (1 ou 2 dixièmes de degré au plus), on put admettre, pour le calcul, que le poids apparent du plateau dans l'eau était le même dans ces deux opérations ([1]). Le poids apparent du quartz dans l'eau était donc donné par la différence des poids apparents fournis par ces deux pesées. On admettait pour la température de l'eau et du quartz la moyenne des températures de l'eau observées avant et après la première opération.

Il eût été difficile, dans le cas des pesées hydrostatiques, de transporter le corps successivement sur les deux plateaux de la balance. Toutes les pesées ont été effectuées, tant dans l'air que dans l'eau, en suspendant les corps à l'extrémité droite du fléau. La détermination d'une densité

([1]) Le volume immergé du platine étant 0,63 millilitre, il est facile de constater qu'à une erreur de $\frac{1}{10}$ de degré, au voisinage de 14°, ne correspond qu'une erreur de $\frac{1}{100}$ de milligramme pour le poids apparent du quartz dans l'eau.

([2]) *Loc. cit.*, p. D. 88. Il n'est pas inutile de faire remarquer que la Table des densités de l'eau privée d'air, dressée par M. Mareck, a été déduite de pesées hydrostatiques d'un échantillon de quartz. Il s'est donc trouvé déterminer directement par l'expérience les valeurs de la fonction $e_t\,[1+\varphi(t)]$, qui interviennent seules dans le calcul des expériences actuelles.

revenant à trouver le rapport de deux poids, l'inégalité des bras du fléau est sans influence sur le résultat.

Pour cette même raison, il est inutile d'effectuer des pesées absolues. Tous les poids ont été exprimés en fonction de l'unité arbitraire qui a servi à dresser les Tableaux des valeurs des poids.

On a admis, comme représentant la dilatation cubique du quartz, la formule adoptée par M. Marek [2] :

$$\psi(t) = 0{,}000032936\, t + 0{,}0000000037 15\, t^2.$$

Soient dès lors P le poids apparent du quartz dans l'air, P′ son poids apparent dans l'eau, a le poids du millilitre d'air dans les conditions de l'expérience, e_t la densité de l'eau, privée d'air, à la température t de l'eau au moment de la première pesée, la densité du quartz, à 0°, sera donnée par

$$\frac{d_0 - a}{e_t[1 + \psi(t)] - a} = \frac{P}{P - P'}.$$

Renvoyant à l'appendice l'étude des difficultés propres aux pesées hydrostatiques et l'exposé de la méthode qui m'a permis de les surmonter, je donnerai simplement ici les résultats obtenus dans trois séries de mesures :

2,65081
2,65083
2,65092

Moyenne : $d_0 = 2{,}65085$ [1]

On peut considérer, ainsi qu'on le voit, cette densité moyenne comme exacte à environ $\frac{1}{50000}$ près. Elle ne diffère que du $\frac{1}{25000}$ de sa valeur de celle trouvée par M. Marek.

Le volume du cube, supposé à arêtes vives, à 0°, est donc

$$V_0 = \frac{2{,}60481}{2{,}65085} \text{ millilitres.}$$

---

[1] Les deux séries de vérification de poids (avant et après ces pesées) conduisent à des nombres identiques.

Ce volume peut être considéré comme déterminé au moins à $\frac{1}{30000}$ près de sa valeur (¹).

Résultats.

Le résultat général de cette étude est que la longueur d'onde, *dans le vide*, de la radiation D_2 est, en prenant pour unité de longueur le côté du cube ayant un millilitre de capacité :

$$\Lambda = \sqrt[3]{\frac{V}{u}} = \sqrt[3]{\frac{2,60481}{2,65085}\;\frac{\overline{5,8897}^{\,3} \times 10^{-15}}{0,994077 \times 0,993771 \times 0,993666}}$$

$$\Lambda = 5,8917 \times 10^{-5}\,(\text{millilitre})^{\frac{1}{3}}.$$

La longueur d'onde de cette même radiation, dans l'air à 0°, et sous la pression normale, est

$$\lambda = 5,8900 \times 10^{-5}\,(\text{millilitre})^{\frac{1}{3}} \; (^2).$$

Ces deux nombres pourront être transformés en centimètres aussitôt que de nouvelles déterminations auront permis de connaître le rapport exact du litre au décimètre cube (³).

(¹) D'après la relation $\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta P}{P} - \frac{\Delta d}{d}$.

(²) Il en résulte que, pour exprimer, en fonction de cette même unité, les longueurs d'onde mesurées jusqu'ici, il faut les multiplier par les facteurs suivants :

	Dans le vide.	Dans l'air à 0° pression normale.
Mascart	1,00034	1,00063
Ditschreiner	0,99849	0,99878
Van der Willigen	0,99963	0,99992
Angström et Cornu (spectre ultra-violet)	1,00015	1,00044

(³) Si l'on admet provisoirement, avec M. Broch, que le kilogramme des Archives soit trop lourd de 120^{mg}, ces longueurs d'onde deviennent

$$\Lambda = 5,8919 \times 10^{-5} \text{ cent.}$$
$$\lambda = 5,8902 \times 10^{-5} \text{ cent.}$$

Pour apprécier l'exactitude de ces résultats, nous nous appuierons sur la relation

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{1}{3}\frac{\Delta V}{V} - \frac{1}{3}\frac{\Delta u}{u} = \frac{1}{3}\frac{\Delta V}{V} - \frac{\Delta E}{E},$$

dans laquelle $\Delta\lambda$, ΔV, Δu, ΔE représentent les erreurs commises respectivement sur la longueur d'onde cherchée, sur les volumes V ou u, et sur l'une quelconque des dimensions du cube E. Des deux termes du second membre de cette équation, le premier $\frac{1}{3}\frac{\Delta V}{V}$ a pour valeur $\frac{1}{90000}$ près environ. Quant au second, ainsi qu'il résulte du premier Mémoire, sa valeur est au plus $\frac{1}{37000}$. On trouve donc que la longueur d'onde de la raie D_2, exprimée en fonction de l'unité adoptée, est déterminée avec une exactitude supérieure à $\frac{1}{27000}$. En d'autres termes, les nombres obtenus sont exacts à une ou deux unités près du dernier chiffre conservé.

APPENDICE.

Étude des difficultés propres aux pesées hydrostatiques.

Ces difficultés, qui m'ont longtemps arrêté, proviennent des phénomènes capillaires qui se produisent au point où le fil de suspension pénètre dans le liquide.

Imaginons que, lors d'une pesée hydrostatique, on ait établi approximativement l'équilibre, à quelques dixièmes de milligramme près, puis que l'on cherche à déplacer progressivement le cavalier de manière à déterminer la position exacte de ce dernier qui correspond à l'équilibre de la balance. Deux cas peuvent se présenter :

Si l'on abaisse trop brusquement la fourchette, de manière à communiquer une légère impulsion au fléau, ce dernier n'exécute qu'un très petit nombre d'oscillations, mais l'aiguille indicatrice, pour une même position du cavalier, s'arrête très irrégulièrement, tantôt à droite, tantôt à gauche de la division zéro.

Si l'on abaisse très lentement la fourchette, en prenant toutes les précautions nécessaires pour ne communiquer aucune impulsion sensible au fléau, l'aiguille ne se meut que très lentement et s'arrête presque aussitôt. Mais si, dans ces conditions, ses indications ne présentent plus d'anomalies, la balance semble avoir perdu toute sa sensibilité. On peut en effet faire parcourir au cavalier près de 10 divisions (correspondant à un milligramme) sans que l'aiguille se déplace d'une manière appréciable. Il semble, par suite, impossible d'effectuer une pesée hydrostatique à plus de $0^{mgr},5$ près, ce qui serait, dans le cas actuel, une approximation insuffisante.

Tous ces faits semblent montrer que l'on peut assimiler l'effet des phénomènes capillaires, au point où le fil pénètre dans le liquide, à une sorte de *frottement*. Pour en étudier théoriquement les effets, nous considérerons ce frottement comme constant. Soit alors φ la valeur de cette force, exprimée en dixièmes de milligramme, c'est-à-dire en fonction de la valeur d'une division du cavalier.

Supposons que le cavalier soit tout d'abord placé sur la division D qui correspond à l'équilibre de la balance, et supposons qu'on le déplace à partir de ce point de d divisions, dans le sens qui correspond à une surcharge du plateau placé du même côté. Tant que cette surcharge d sera inférieure au frottement φ, le fléau restera immobile. Si elle lui est supérieure, l'effet sera seulement celui que produit une force $d - \varphi$, de telle sorte que, si n représente la division à laquelle s'arrêtera l'aiguille indicatrice, on pourra poser

$$n = k(d - \varphi),$$

k étant une constante.

Prenons pour abscisses les valeurs de $D + d = D'$ (division occupée par le cavalier) et pour ordonnées celles de n. Si nous prenons sur la figure $DA = \varphi$, la courbe représentative des indications de l'aiguille se composera de deux

segments de droite, DA et AB, l'équation de cette dernière étant

$$n = k(D' - D - \varphi).$$

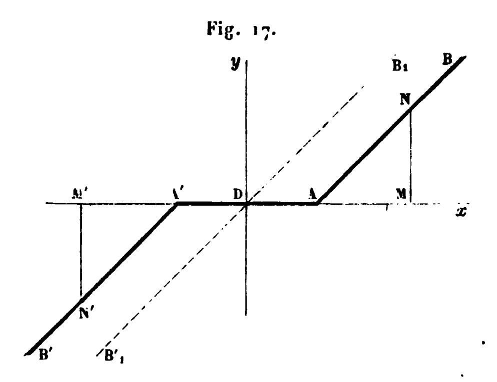
Elle est parallèle à la droite $B'_1 DB_1$ qui représenterait cette même fonction, si le frottement n'existait pas (pesée dans l'air pour la même charge apparente des plateaux).

Nous avons supposé jusqu'ici que le cavalier produisait une surcharge du plateau correspondant. Si nous imaginons qu'on le déplace en sens contraire, à partir de la même division D, nous pourrons répéter mot pour mot le même raisonnement. La courbe dont les abscisses sont les valeurs de D' et les ordonnées celles de n se composera dans ce cas de deux segments de droite, DA' (de longueur φ) et A'B', dont l'équation est

$$n = k(D' - D + \varphi).$$

On voit, en résumé, que si notre hypothèse est exacte ($\varphi =$ const.), la balance n'a pas en réalité perdu sa sensibilité, car cette dernière est proportionnelle à la valeur de

Fig. 17.



la constante k, et que l'on pourra, malgré les phénomènes capillaires, déterminer avec une assez grande exactitude la position du cavalier qui correspond à l'équilibre. Il suffira, dans chaque cas, au moyen d'un nombre suffisant d'expé-

riences, de construire point par point la courbe B'A'DAB qui, selon toute vraisemblance, ne présentera pas la discontinuité indiquée par la théorie. *Cette courbe étant tracée, si nous remarquons que, quelle qu'elle soit, elle est symétrique par rapport au point* D *cherché, nous voyons que l'abscisse de ce dernier point est donnée par la moyenne des abscisses de points de la courbe, tels que* N *et* N', *qui correspondent à des ordonnées égales et de signes contraires.*

Je donnerai, comme exemple, les données numériques obtenues dans l'une des pesées hydrostatiques effectuées (quartz et plateau dans l'eau). On les a inscrites dans l'ordre même dans lequel elles ont été obtenues (moyenne pour chaque nombre de deux observations).

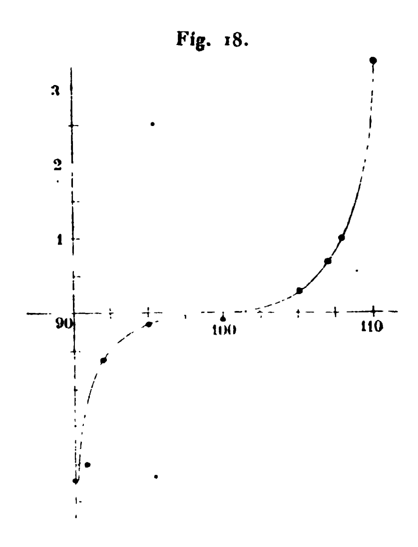
D'.	*n*.
100	−0,10
110	+3,35
90	−2,20
105	−0,25
95	−0,15
107	+0,70
92	−0,60
108	1,00
91	−2,00

Ainsi qu'on le voit, on a pris la précaution de placer le cavalier alternativement de part et d'autre de la position d'équilibre. Il est important, en effet, d'éviter une déformation possible, continue, du ménisque, et par suite une variation continue, toujours dans le même sens, de la force de frottement, qui pourraient se produire si l'on déplaçait le cavalier toujours dans la même direction.

Ainsi qu'on peut en juger, la courbe (*fig.* 18) est régulière et bien déterminée. De son examen, on déduit pour la valeur de la division D, en partant des points de la courbe dont les ordonnées sont $+1$ et -1 : $D = 99,8$; d'après ceux dont les ordonnées sont $+2$ et -2 : $D = 99,9$. En général, l'erreur que l'on peut commettre dans une pesée

ne dépasse certainement pas $0^{mgr},05$ ($\frac{1}{2}$ division) et le poids apparent du quartz dans l'eau, qui est déduit des deux pe-

Fig. 18.



sées hydrostatiques analogues, peut être considéré comme connu à moins de $0^{mgr},1$ près, ce qui correspond, dans le cas actuel (poids du quartz 13^{gr}) à une approximation de $\frac{1}{80000}$ pour le poids apparent, et de $\frac{1}{30000}$ pour la densité.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA LUMIÈRE POLARISÉE RÉFLÉCHIE PAR LA SURFACE ÉQUATORIALE D'UN AIMANT;

PAR M. AUGUSTE RIGHI,

Professeur de Physique à l'Université royale de Padoue (1).

CHAPITRE I.

RÉSUMÉ DES TRAVAUX DE M. KERR ET DE M. KUNDT.

1. *Expériences de Kerr*. — Après avoir étudié les phénomènes qui se produisent lors de la réflexion sur le

(1) Mémoire présenté à l'Académie royale des Lincei, le 14 novembre 1886.

pôle d'un aimant [1], j'ai abordé l'étude de ceux qui ont lieu lorsque le miroir d'acier est parallèle aux lignes de force du champ magnétique dans lequel il est placé. Mon travail sur ce sujet est tout à fait expérimental, n'ayant pas réussi, pour les raisons développées ailleurs, à trouver une théorie analogue à celle qui explique si bien les phénomènes de la réflexion sur le pôle, pour expliquer les nouveaux phénomènes.

Les premières recherches sur la réflexion produite par la surface latérale d'un aimant sont dues à M. Kerr [2]. On peut résumer ses résultats de la manière suivante :

1° Si le plan d'incidence de la lumière est perpendiculaire aux lignes de fôrce, on n'observe aucun changement sensible dans le rayon réfléchi, au moment de l'aimantation.

2° On n'obtient de même aucun changement, si le rayon tombe normalement sur le miroir.

3° Si l'incidence est oblique, et le plan d'incidence parallèle aux lignes de force, et si, après avoir donné au polariseur une des deux orientations principales (de manière que les vibrations sur le rayon incident soient ou parallèles ou perpendiculaires au plan d'incidence) et après avoir tourné l'analyseur jusqu'à l'extinction, on ferme le circuit du courant aimantant, on voit apparaître de la lumière dans le champ de l'analyseur.

En tournant celui-ci, on peut réduire au minimum l'intensité de la lumière. Cette rotation de l'analyseur est de sens contraire au courant aimantant, le cas excepté où les vibrations incidentes sont dirigées dans le plan d'incidence, et l'incidence est comprise entre 0° et 75°, dans lequel la rotation de l'analyseur qui rend minimum la lumière est de même sens que le courant.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 1885 et 1886.

(2) *Phil. Mag.*, p. 161, march 1878.

4° Au lieu de compenser l'action du magnétisme en tournant l'analyseur, on peut rendre minimum l'intensité de la lumière apparue au moment de l'aimantation, en tournant le polariseur. La rotation est dans le sens du courant, excepté le cas de vibrations incidentes perpendiculaires au plan d'incidence, et d'une incidence comprise entre 0° et 75°, car alors la rotation doit se faire en sens contraire du courant.

Vraiment M. Kerr énonce ses résultats d'une manière un peu différente. Comme il fit usage de faibles forces magnétiques et d'une lumière peu intense, les effets qu'il put observer furent très faibles, et l'on ne saurait assez l'admirer, pour avoir pu, même dans ces conditions, arriver à des résultats généralement exacts. Mais, en raison de la faiblesse des effets qu'il pouvait obtenir, il devait déplacer avant tout un des deux nicols d'un angle très petit et observer seulement si la faible lumière qu'il avait fait ainsi apparaître augmentait ou diminuait d'intensité, en fermant le circuit dans un sens déterminé; par conséquent, au lieu d'exprimer ses résultats, par exemple en disant que la rotation de l'analyseur est généralement de sens contraire au courant, il dit qu'une petite rotation de l'analyseur, dans un sens donné, *conspire* en général avec l'action d'un courant de même sens, etc.

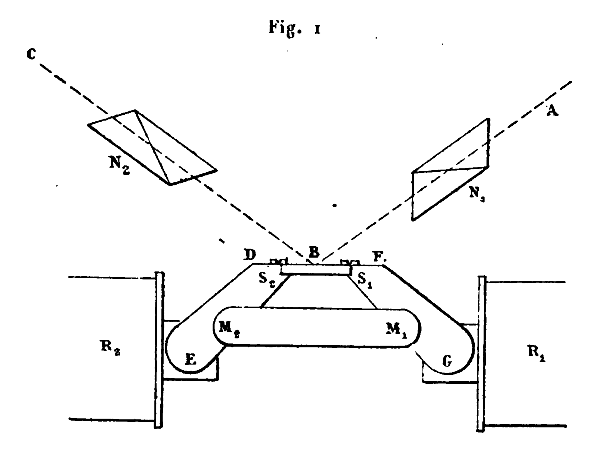
Il est nécessaire de bien s'entendre relativement aux sens des rotations des deux nicols, et à la direction du courant aimantant. Nous adopterons dans ce but les conventions mêmes de M. Kerr.

Soient S_1S_2 la surface refléchissante d'acier ou de fer, R_1R_2 les bobines qui, parcourues par un courant, aimanteront S_1S_2. Soient AB le rayon incident, BC le rayon réfléchi, N_1 le nicol polariseur, N_2 l'analyseur.

Nous supposerons toujours que nous observons la rotation de N_1 en nous plaçant en B et regardant de B vers A, et la rotation de N_2 en nous plaçant en C et regardant dans

la direction CB. Enfin nous supposerons que nous observons le sens du courant en nous plaçant en O et regardant suivant la direction de l'axe des bobines.

Fig. 1



Ces conventions sont les mêmes que j'ai adoptées dans un autre Mémoire ([1]) où, entre autres, j'ai étudié les phénomènes qui se produisent lorsque, à la place du miroir $S_1 S_2$, on met une lame transparente, qui réfléchit la lumière par sa deuxième surface. Cela rendra plus facile la comparaison qu'on devra faire entre les deux ordres de phénomènes.

Suivant M. Kerr, les rotations des deux nicols changent de sens à l'incidence principale (75° environ), et, précisément, celle de l'analyseur lorsque les vibrations incidentes sont dans le plan d'incidence, et celle du polariseur lorsque les vibrations sont perpendiculaires au même plan. Dans les deux cas la rotation pour l'incidence de 75° est zéro. Elle est nulle aussi lorsque l'incidence est 0° ou 90°. Aux incidences intermédiaires les rotations varient en

([1]) *Études sur la polarisation rotatoire magnétique* (*Memorie della R. Accademia di Bologna*, 1886-87).

passant par des maxima. Suivant M. Kerr, un maximum a lieu toujours pour l'incidence de 60°.

2. *Expériences de M. Kundt.* — Kundt [1] a fait aussi quelques expériences sur le sujet qui nous occupe. Ses résultats s'accordent en général avec ceux de M. Kerr, quant aux signes des rotations de l'analyseur. De celles du polariseur M. Kundt ne s'est pas occupé.

L'inversion du sens de rotation de l'analyseur aurait lieu, suivant Kundt, entre 80° et 82° d'incidence, et non à l'incidence de 75°.

Voulant chercher quelque explication des phénomènes de Kerr, M. Kundt fut amené à étudier les phénomènes qu'on obtient en substituant au miroir d'acier une lame de verre, et en recevant dans l'analyseur la lumière réfléchie par la deuxième surface de la lame. Suivant lui les phénomènes sont toujours analogues à ceux produits par le miroir magnétique, mais les rotations sont de sens contraire.

Bien que fer et verre agissent en même sens sur les vibrations transmises, pendant qu'ils agissent en sens contraire sur les vibrations réfléchies, Kundt croit qu'on puisse expliquer les phénomènes de Kerr par une pénétration de la lumière jusqu'à certaine profondeur lors de la réflexion sur le fer aimanté. Des expériences faites par moi avec des lames de verre s'accordent avec celles de M. Kundt, mais nous verrons plus bas jusqu'à quel point est légitime l'assimilation des deux ordres de phénomènes.

CHAPITRE II.

APPAREIL ET MESURES.

3. *Description de l'appareil employé.* — A l'époque où je fis les expériences dont il s'agit ici, l'électro-aimant décrit dans le Mémoire cité au n° 1 était en construction. J'employai donc l'électro-aimant ordinaire de Ruhmkorff,

et j'appliquai sur ses pôles des pièces de fer doux d'une forme particulière, dans le but de fixer solidement entre elles le miroir d'acier, et en même temps de pouvoir faire réfléchir la lumière sous toutes les incidences.

Aux pôles de l'électro-aimant je montai ces pièces bien connues de fer doux, ayant à la partie supérieure une face plane horizontale, qu'on emploie d'ordinaire pour montrer les phénomènes magnétiques ou diamagnétiques des liquides. Deux autres pièces de fer doux DE, FG, de la forme indiquée par la figure, furent fixées sur lesdites faces planes, au moyen de vis de pression. Ces deux pièces formaient corps avec une forte plaque de laiton $M_1 M_2$ soudée sur elles.

Comme le montre la figure, les extrémités D, F des deux pièces débordaient latéralement par rapport aux bobines et terminaient par deux faces qui se trouvaient dans un même plan vertical, parallèle à l'axe des bobines. Le miroir $S_1 S_2$ était placé entre les pièces polaires, de manière que sa surface débordât à peine sur les faces D et F, et y était fixé au moyen de quatre vis de laiton à large tête.

De cette manière, au passage du courant dans les bobines le miroir s'aimante fortement, et sa face réfléchissante est parallèle à la direction de l'aimantation. On peut faire réfléchir sur elle la lumière sous toutes les incidences comprises entre 0° et 90°, et l'on n'a pas à craindre le moindre déplacement du miroir, au moment où l'on ferme ou l'on ouvre le circuit.

Tout l'appareil fut placé sur une table circulaire graduée, qui pouvait tourner autour d'un axe vertical. La surface du miroir étant placée sensiblement sur le prolongement de l'axe de rotation de la table, on pouvait lire l'angle d'incidence sur la graduation. Un vernier donnait les fractions de degré.

Le polariseur était placé sur la pièce fixe qui portait le

vernier. C'était un nicol qui pouvait tourner au centre d'un cercle vertical gradué. L'analyseur était placé sur une table indépendante du reste de l'appareil. C'était un nicol, suivi d'une petite lunette, avec laquelle il pouvait tourner au centre d'un autre cercle vertical. Les verniers des deux nicols donnaient les minutes.

Un verre rouge fut presque toujours placé devant le polariseur. La lumière employée fut toujours celle du Soleil, réfléchie dans une direction horizontale constante par un héliostat de Silbermann.

4. *Préparation des expériences.* — Pour bien placer les pièces de l'appareil, je suivis la méthode que je vais décrire.

Après avoir placé verticalement l'axe de rotation de la table tournante et après avoir donné au faisceau de rayons solaires une direction parfaitement horizontale ([1]), je déplaçai l'électro-aimant sur la table jusqu'à ce que le miroir se trouvât sur le prolongement de l'axe de rotation, ce qui était facile à obtenir. Il fallait alors rendre bien vertical le miroir. Pour cela, je tournai la table jusqu'à ce que la lumière, sortie du polariseur et réfléchie par le miroir, allât éclairer, sur un diaphragme placé autour du polariseur, un point situé dans le même plan vertical que celui-ci. En introduisant des coins de bois sous le pied de l'électro-aimant il était alors facile de faire tomber la région éclairée sur l'ouverture même du polariseur. Cela fait, le miroir était certainement vertical, et au même moment l'incidence était assurément normale.

([1]) Le faisceau réfléchi par l'héliostat a été rendu parfaitement horizontal, au moyen d'une règle métallique longue de 1^m environ, qui portait à ses extrémités deux petites lames de laiton perpendiculaires à sa longueur, et percées d'ouvertures égales et également hautes sur la règle. Ayant placé celle-ci dans une position horizontale au moyen d'un niveau, on tournait le miroir de l'héliostat, de manière que le faisceau réfléchi traversât les deux ouvertures.

Comme le vernier n'était pas invariablement fixé, on le déplaçait alors jusqu'à ce que son zéro fût en regard du zéro de la graduation de la table. De cette manière l'angle d'incidence pouvait se lire directement sur la graduation.

Après avoir ainsi mis en place l'électro-aimant, il fallait déterminer avec exactitude les orientations principales des deux nicols. Dans ce but, après avoir tourné la table jusqu'à ce que l'angle d'incidence des rayons sur le miroir fût de 60° environ et avoir placé l'analyseur de manière à recevoir le rayon réfléchi et à voir nettement dans le champ de sa lunette la petite ouverture (3^{mm}) par laquelle la lumière sortait du polariseur, je tournai celui-ci de manière que sa section principale fût à peu près verticale ou horizontale, puis je tournai alternativement l'analyseur et le polariseur, de manière à réduire chaque fois au minimum l'intensité de l'image de l'ouverture. Je continuais ces rotations alternes jusqu'à ce que la lumière eût l'intensité plus petite possible, et que cette faible intensité s'accrût au plus petit déplacement d'un quelconque des nicols dans un sens quelconque.

Comme le miroir après le passage du courant conservait un peu d'aimantation, il fallut répéter les opérations décrites après avoir envoyé dans les bobines un courant de direction contraire et de même intensité que le courant précédent. La position moyenne entre celles trouvées pour le polariseur à la fin des deux séries de rotations était celle qui donnait un rayon incident à vibrations verticales ou horizontales.

De même, l'orientation de l'analyseur moyenne entre celles auxquelles on était arrivé après les deux suites de rotations était celle pour laquelle sa section principale était horizontale ou verticale.

On voit que cette méthode, pour fixer les orientations principales des nicols, n'est que celle que j'ai employée

autrefois (*voir* les deux Mémoires cités plus haut). Toutefois, dans le cas actuel, elle n'est pas justifiée *a priori*; mais l'ayant adoptée, j'en ai obtenu des résultats très réguliers. En tout cas, elle ne pouvait conduire à des erreurs graves, car les orientations trouvées pour chaque nicol avec les deux séries d'opérations ne différaient entre elles que d'environ 1'.

Les orientations principales du polariseur une fois déterminées pour l'incidence de 60° sont valables évidemment pour toute autre incidence. Toutefois, j'ai préféré répéter les opérations décrites, lorsque je changeais l'incidence, pourvu que celle-ci ne fût ni trop petite ni trop grande; car, dans ces cas extrêmes, elles ne peuvent se faire avec précision suffisante.

Mais, même en connaissant les orientations principales du polariseur, il faut déterminer à nouveau celles de l'analyseur, lorsqu'on déplace son support. Dans ce but, ayant donné au polariseur une de ses orientations principales, j'envoyais dans les bobines des courants dans les deux directions, et chaque fois je tournais l'analyseur jusqu'au minimum. La moyenne des positions ainsi déterminées était évidemment celle qu'aurait donnée l'extinction si le miroir eût été sans aimantation.

Le verre rouge placé près du polariseur empêche les faibles colorations qui apparaissent avec la lumière blanche. En outre, les phénomènes sont plus marqués avec la lumière rouge, car ici encore on a une dispersion anomale.

Celle-ci fut constatée au moyen d'expériences faites avec des lumières spectrales. Un prisme à vision directe était alors placé entre le polariseur et l'héliostat, qui était suivi d'une fente verticale.

Enfin, après avoir monté les douze couples Bunsen qui devaient fournir le courant aimantant, on attendait quelque temps avant de commencer les expériences, pour que l'intensité du courant fût devenue assez constante.

5. *Manière de faire les mesures.* — Une fois les deux nicols orientés, pour chaque valeur donnée à l'angle d'incidence, je mesurais avec la plus grande précision huit angles, c'est-à-dire :

a. L'angle ω_1 dont on doit tourner l'analyseur pour rendre minimum l'intensité de la lumière apparue en fermant le circuit, lorsque le polariseur donne des vibrations dirigées dans le plan d'incidence, et lorsque l'analyseur a initialement sa section principale dirigée verticalement, c'est-à-dire lorsqu'il a, avant la fermeture du courant, l'orientation qui, avec le miroir non aimanté, donnerait l'extinction ;

b. L'angle ω_2 dont il faut tourner le polariseur pour rendre minimum la lumière apparue dans le champ de l'analyseur, en partant des mêmes positions initiales des deux nicols ;

c. L'angle ω'_1 dont il faut tourner l'analyseur pour arriver au minimum, lorsque les vibrations incidentes sont verticales et que l'analyseur a initialement sa section principale horizontale ;

d. L'angle ω'_2 dont on doit tourner le polariseur pour arriver au minimum, en partant des mêmes positions initiales des nicols que dans *c*.

e. L'angle α_0, et

f. L'angle α, desquels il faut tourner respectivement le polariseur et l'analyseur pour arriver à l'extinction, en partant des mêmes orientations initiales qu'en *a* et *b*.

g. L'angle β_0, et

h. L'angle β, analogues aux précédents, en partant des positions initiales des nicols comme en *c* et *d* ;

Les angles α_0 et a s'obtiennent en tournant alternativement les deux nicols jusqu'au minimum, et en continuant jusqu'à ce que le plus petit déplacement d'un des nicols dans un sens quelconque produise augmentation dans l'intensité lumineuse.

De même pour β_0 et β.

Lorsqu'on est arrivé à ces orientations des deux nicols pour lesquelles tout déplacement de l'un d'eux fait augmenter l'intensité de la lumière, les vibrations incidentes sur le miroir ont une orientation telle, que le rayon réfléchi a des vibrations rectilignes au lieu d'être elliptiques.

Les derniers quatre angles ne peuvent s'obtenir avec assez d'exactitude qu'aux incidences moyennes. Aux petites et aux grandes incidences, la mesure de ces angles est très difficile ou même impossible.

Comme on voit, les angles mesurés et la manière de faire les mesures sont identiques à ceux indiqués dans mes deux précédents Mémoires relatifs aux phénomènes de Kerr. Seulement alors je ne parlai explicitement des angles ω'_1 et ω'_2, qu'à l'occasion de mes premières expériences; car, en vertu de la loi de réciprocité, ces angles étaient respectivement égaux aux angles ω_2 et ω_1.

Comme alors, je note le double des angles ω_1, ω_2, ... tel qu'on l'obtient par l'inversion du courant. Chaque nombre donné est la moyenne d'un grand nombre de mesures faites en changeant successivement le sens du courant.

On voit enfin que les angles ω_1, ω_2, ω'_1 et ω'_2 sont ceux dont M. Kerr a déterminé les signes avec ses expériences, et que ω_1, ω'_1 sont les angles qui seuls ont été mesurés par M. Kundt.

CHAPITRE III.

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES.

6. *Mesures de* ω_1, ω_2, ω'_1, ω'_2. — Dans la Table suivante je donne les valeurs obtenues pour ces angles dans une série d'expériences, pendant lesquelles l'incidence a été variée depuis 11° jusqu'à 85°.

Angle d'incidence.	Vibrations incidentes horizontales. $2\omega_1$. Double rotation de l'analyseur.	$2\omega_2$. Double rotation du polariseur.	Vibrations incidentes verticales. $2\omega'_1$. Double rotation de l'analyseur.	$2\omega'_2$. Double rotation du polariseur.
°	'	'	'	'
11	+ 2,3	+2,7	—2,5	— 2,5
20	+ 4	+5	—5	— 4
30	+ 6,7	+7	—6,6	— 6,6
35	+ 7,6	+7		
40	+ 8	+7	6,7	— 7,9
45	+ 9	+8		
50	+10	+8,3	—9	—10
55	+10,5	+9		
60	+11	+9	9	— 11
65	+ 8,7	+8		
70	+ 6,5	+8	—7,9	— 6,7
75	+ 4,5	+7		
78.54'	0	+ 6,3	—6,7	0
80	— 1	+6		
85	— 3	+3	—3	+ 3

En observant cette Table, dans laquelle le signe + indique une rotation dans le sens du courant, suivant les conventions admises, on voit d'abord que les signes des rotations sont précisément ceux qui furent trouvés par M. Kerr.

Mes expériences s'accordent donc avec celles de M. Kerr, quant aux signes des rotations, et aussi avec celles de M. Kundt, quant à l'allure générale des valeurs des angles ω_1, ω'_1.

On voit de plus qu'on a sensiblement

$$\omega_1 = -\omega'_2, \qquad \omega_2 = -\omega'_1,$$

c'est-à-dire que les rotations de l'analyseur, lorsque les vibrations incidentes sont ou dans le plan d'incidence ou perpendiculaires à ce plan, sont égales respectivement et de signes contraires à celles du polariseur, lorsque les vi-

brations incidentes sont ou perpendiculaires ou parallèles au plan d'incidence.

Ici donc encore subsiste cette *loi de réciprocité* que j'ai démontrée théoriquement et par l'expérience dans le cas de la réflexion sur le pôle; seulement on a, dans le cas actuel, inversion des signes.

Le changement de signes de ω_1 (et par conséquent de ω'_2) a lieu à une incidence (78° 54′) sensiblement plus grande que l'incidence principale (75° ou 76°) du fer non aimanté. Cette valeur 78° 54′ a été déterminée avec les plus grands soins. Suivant Kerr, l'inversion aurait lieu à 75° et, suivant Kundt, entre 80° et 82°. Mais il est probable que la valeur de l'incidence qui donne $\omega_1 = 0$ dépend de l'intensité du champ magnétique.

La lumière qui reste dans le champ de l'analyseur après qu'on a tourné ou l'analyseur ou le polariseur jusqu'à la rendre minimum est, particulièrement aux incidences moyennes, sensiblement plus intense que lorsqu'on obtient la soi-disant extinction avec le miroir non aimanté. Cela dépend de ce que la lumière réfléchie est généralement elliptique, le phénomène produit par l'aimantation n'étant pas simplement une rotation des vibrations. La rotation ω_1 ou ω'_1 de l'analyseur fera connaître seulement l'orientation des axes de l'ellipse.

A ce qu'il paraît, l'ellipticité est plus prononcée lorsque les vibrations incidentes sont horizontales que lorsqu'elles sont verticales; ou encore, j'ai cru constater que la compensation de l'effet magnétique que l'on peut obtenir en tournant l'analyseur soit moins parfaite dans le premier cas que dans le second. C'est précisément le contraire de ce qui a lieu lors de la réflexion sur le pôle.

A l'incidence de 78° 54′, qu'on peut appeler *incidence principale* pour le fer aimanté parallèlement à sa surface, la rotation de l'analyseur est zéro, si les vibrations incidentes sont horizontales (ou dans le plan d'incidence).

Toutefois, au moment où l'on ferme le circuit, on voit une augmentation d'intensité lumineuse dans le champ de la lunette. Cela indique que le rayon réfléchi est elliptique, mais que le grand axe de l'ellipse reste dans le plan d'incidence. Il y a donc ici ellipticité et non rotation, pendant qu'aux autres incidences on a généralement l'un et l'autre effet.

Les valeurs des angles $\omega_1, \omega_2, \omega'_1, \omega'_2$ augmentent d'abord lorsque l'incidence croît, jusqu'à un maximum, puis ils diminuent, le premier et le dernier, pour changer de signe et atteindre un autre maximum avant de s'annuler à 90°, le deuxième et le troisième pour arriver à la valeur zéro seulement à l'incidence rasante. Suivant M. Kerr les quatre rotations auraient toutes un maximum pour l'incidence de 60°. Mais, suivant mes expériences, le maximum de ω_1 aurait lieu à une incidence moindre que 60°, et celui de ω_2 à une incidence plus grande que 60°, qui probablement n'est autre qus l'*incidence singulière,* dont nous nous occuperons plus bas.

7. *Comparaison entre ces résultats et ceux qu'on obtient avec un verre qui réfléchisse par sa deuxième surface.* — C'est le moment d'examiner de près jusqu'à quel point une analogie existe, entre les phénomènes étudiés ici et ceux qu'on obtient en remplaçant le fer par une lame de verre à faces parallèles, dans laquelle la lumière entre par la première face, se réfléchit intérieurement sur la deuxième et sort par la première.

Comparons les signes des rotations des deux nicols, à l'aide des Tableaux A et B. Le Tableau A donne les signes des rotations, tels qu'on les déduit des expériences précédentes, et le Tableau B les signes des rotations dans le cas du verre. Ce Tableau B est tiré d'un autre Mémoire [1] que j'ai cité plus haut.

---

(1) *Studi sulla polarizzazione rotatoria magnetica.*

	Rotation de l'analyseur.	Rotation du polariseur.
	A.	
Vibrations incidentes dans le plan d'incidence.	+ pour les petites incidences. — pour les grandes incidences.	+ pour toutes les incidences.
Vibrations incidentes perpendiculaires au plan d'incidence.	— pour toutes les incidences.	— pour les petites incidences. + pour les grandes incidences.
	B.	
Vibrations incidentes dans le plan d'incidence.	— pour les petites incidences. + pour les grandes incidences.	— pour toutes les incidences.
Vibrations incidentes perpendiculaires au plan d'incidence.	+ pour toutes les incidences.	+ pour les petites incidences. — pour les grandes incidences.

En comparant ces deux Tableaux, on voit que les signes de l'un sont tous contraires à ceux de l'autre, bien que le fer, comme le verre, fasse tourner dans le sens du courant les vibrations transmises.

Cette opposition des signes a été relevée déjà par M. Kundt, pour ce qui regarde les rotations de l'analyseur; mais, malgré cette opposition, il incline à vouloir expliquer les phénomènes de M. Kerr par leur analogie avec ceux que produit la lame de verre.

Mais il y a encore une observation à faire. Dans le cas de la réflexion sur la surface équatoriale du fer aimanté, les rotations ω_1, ω'_2 croissent d'abord avec l'incidence, atteignent un maximum puis décroissent jusqu'à zéro, valeur qu'elles ont à l'incidence *principale*, pour changer de signe aux incidences comprises entre 78°54′ et 90°. Au contraire, dans le cas du verre, les rotations croissent jusqu'à l'incidence de polarisation, pour laquelle elles at-

teignent la valeur de 90°, après quoi elles changent de signe et décroissent jusqu'à zéro. Or il semble naturel de considérer ces rotations de signe contraire et de grandeur décroissante, comme des rotations de même signe que celles qui ont lieu aux incidences comprises entre 0° et l'incidence de polarisation, et plus grandes que le quart de la circonférence. En effet, deux orientations de l'analyseur qui diffèrent de 180° n'en font réellement qu'une.

Si les rotations données par la lame de verre sont considérées à ce point de vue, le Tableau B devient tout à fait différent du Tableau A.

Il sera très utile de faire ici une semblable comparaison entre les phénomènes produits par le fer et par le verre qui réfléchisse par la deuxième surface, lorsque l'un et l'autre sont placés normalement aux lignes de force.

Le Tableau C est fait d'après les résultats expérimentaux exposés dans les deux Mémoires cités au début du présent et donne les signes des rotations de l'analyseur et du polariseur, dans le cas de la réflexion sur le pôle d'un aimant. Le Tableau D est tiré du Mémoire cité à propos du Tableau B, et donne les signes des rotations dans le cas d'une lame de verre placée sur le pôle, et qui réfléchit intérieurement la lumière à sa deuxième surface.

	Rotation de l'analyseur.	Rotation du polariseur.
	C.	
Vibrations incidentes dans le plan d'incidence.	— pour toutes les incidences.	— pour toutes les incidences.
Vibrations incidentes perpendiculaires au plan d'incidence.	— pour toutes les incidences.	— pour toutes les incidences.
	D.	
Vibrations incidentes dans le plan d'incidence.	+ pour les petites incidences. — pour les grandes incidences.	+ pour toutes les incidences.

	Rotation de l'analyseur.	Rotation du polariseur.
Vibrations incidentes perpendiculaires au plan d'incidence.	+ pour toutes les incidences.	+ pour les petites incidences. — pour les grandes incidences.

Dans ce cas il n'y a donc aucune analogie de signes entre les deux Tableaux, car avec la surface réfléchissante en fer les rotations ne changent jamais de signe.

M. Kundt, peut-être guidé par l'analogie entrevue, a cru observer une inversion dans le sens de rotation de l'analyseur, lors de la réflexion sur le pôle; mais, après nombre d'expériences très soignées, j'ai dû me persuader que cette inversion n'existe pas.

Il est juste de remarquer ici, comme dans le cas des Tableaux A et B, que les rotations négatives du Tableau D, qui ont lieu lorsque l'incidence est comprise entre celle de polarisation et celle de 90°, peuvent être considérées comme des rotations positives plus grandes que 90°, car ces rotations ont pour l'incidence principale, non pas la valeur zéro, mais la valeur 90°. En considérant les choses de cette manière, le Tableau D ne diffère plus du Tableau C que pour avoir les signes opposés; mais on a vu qu'alors B devient tout à fait différent de A.

Donc, de quelque manière que l'on considère les rotations que donne la lame de verre pour les incidences proches de 90°, il y a toujours désaccord complet entre les phénomènes qu'elle produit et ceux que donne le fer, ou dans le cas des faces normales ou lignes de force, ou dans le cas des faces parallèles aux mêmes lignes.

L'analogie sur laquelle M. Kundt insiste dans son beau travail, bien que séduisante, doit être abandonnée, et les phénomènes de Kerr, pour le cas de la réflexion sur le pôle, ne peuvent s'expliquer qu'avec la théorie que j'ai développée dans les deux Mémoires sur ce sujet, pendant

que, pour le cas de la réflexion sur la surface équatoriale, on ne sait établir de théorie analogue, pour les raisons alléguées à la fin du premier desdits deux Mémoires.

8. *Mesures de* α_0, α, β_0, β. — Passons maintenant aux rotations que l'on obtient en tournant alternativement l'analyseur et le polariseur au minimum, jusqu'à atteindre l'intensité la plus petite possible (intensité qui serait zéro si l'on pouvait éviter complètement toute lumière diffuse et si les nicols n'avaient presque toujours quelque imperfection), soit lorsque les vibrations incidentes sont initialement horizontales (α_0, α), soit lorsqu'elles sont initialement verticales (β_0, β).

Dans les deux cas, l'analyseur est supposé initialement à l'extinction, c'est-à-dire avec sa section principale verticale, si les vibrations incidentes sont horizontales et au contraire.

Comme dans le cas de la réflexion sur le pôle d'un aimant, α_0 est l'angle que les vibrations incidentes doivent faire avec le plan d'incidence, pour que le rayon réfléchi soit à vibrations rectilignes, et α est l'angle que ces vibrations font avec le même plan. De même, β_0 est l'angle que les vibrations incidentes doivent former avec la perpendiculaire au plan d'incidence, pour que les vibrations réfléchies soient rectilignes, et β est l'angle que ces nouvelles vibrations rectilignes font avec ladite perpendiculaire.

En intervertissant le courant, le déplacement final des deux nicols change de signe, et la différence des lectures donne alors le double des angles α_0, α, ... Dans le Tableau suivant, je rapporte une série de mesures de ces angles. Le signe + indique toujours un déplacement dans le sens du courant.

Angle d'incidence.	$2\alpha_0$.	2α.	$2\beta_0$.	2β.
45°........	+11′,5	−5′	+5′	−11′,5
50........	+13	−6	+6	−13
60........	+ 8,7	−1,3	+2	− 9
65........	+ 9	+0,5	0	− 8,5
78.54′....	+ 6,5	+4,5	−5	− 6,5
82........	+ 5,5	+4	−4,5	− 5,5

On voit d'abord qu'on a sensiblement

$$\alpha_0 = -\beta, \quad \alpha = -\beta_0,$$

c'est-à-dire que la *loi de réciprocité avec inversion de signe* est vérifiée ([1]).

On voit de plus que α_0 et β ont toujours un même signe chacun, pendant que α et β_0 changent de signe pour l'incidence de 65° environ. Nous appellerons encore cette incidence : *incidence singulière.*

Dans le cas de la réflexion sur le pôle, c'est le contraire qui a lieu, car ce sont α_0 et β qui changent de signe.

On voit de plus que $\alpha_0 > \alpha$ en valeur absolue, pendant que dans la réflexion sur le pôle on a $\alpha_0 < \alpha$.

Comme les quatre angles α_0, α, β_0, β ont généralement des valeurs différentes de zéro, lorsque l'on place le polariseur de manière que $\alpha_0 = 0$ ou $\beta_0 = 0$, c'est-à-dire lorsque les vibrations sont dirigées dans un des deux azimuts principaux, les vibrations réfléchies ne sont pas rectilignes, mais elliptiques.

Pour qu'elles deviennent rectilignes, il faut tourner le polariseur de α_0 à partir de la position dans laquelle il donne des vibrations dans le plan d'incidence, ou de β_0 à partir de celle dans laquelle il produit des vibrations perpendiculaires au même plan.

([1]) Il est vraisemblable que, sauf le changement de signe, la loi de réciprocité subsiste de la manière la plus générale, suivant l'énoncé donné dans le n° 4 du deuxième des Mémoires cités au début de cet écrit.

Les propriétés de l'incidence singulière résultent de la circonstance que α et β_0 sont nuls à cette incidence. En effet, lorsque $\beta_0 = 0$ à l'incidence singulière, les vibrations incidentes sont perpendiculaires au plan d'incidence et les vibrations réfléchies sont rectilignes. Donc, à cette incidence, si les vibrations sur le rayon incident sont perpendiculaires au plan d'incidence, le phénomène est simplifié et c'est une simple rotation des vibrations, en sens contraire du courant.

On peut exprimer la même propriété en disant que, dans ces circonstances, une rotation de l'analyseur en sens contraire du courant peut compenser complètement l'action de l'aimantation.

Analoguement, étant $\alpha = 0$ pour l'incidence singulière, on peut dire qu'à cette incidence privilégiée il est possible de compenser complètement l'action du champ magnétique, par une rotation du polariseur dans le sens du courant.

L'incidence singulière a donc ici des propriétés opposées à celles de l'incidence à laquelle j'ai donné la même dénomination dans le cas de la réflexion sur le pôle de l'aimant. Alors la compensation complète était possible en tournant l'analyseur lorsque les vibrations incidentes étaient dans le plan d'incidence, et avec le polariseur, lorsque les vibrations incidentes étaient initialement perpendiculaires à ce plan.

La Table des valeurs de α_0, α, β_0, β complète donc la connaissance des phénomènes dont nous nous occupons, en montrant quelles sont les conditions pour que la lumière réfléchie ait ses vibrations rectilignes plutôt qu'elliptiques.

9. *Influence de la longueur d'onde de la lumière employée.* — J'ai fait quelques expériences pour voir comment variaient les rotations, en changeant la couleur de la lumière incidente. Voici quelques résultats obtenus à l'incidence de 60°.

Lumière employée.	Rotation $2\omega_1$ de l'analyseur, les vibrations incidentes étant horizontales.
Violet moyen du spectre	5′
Bleu » » »	7
Vert » » »	8,5
Jaune » » »	10
Rouge » » »	10,5

De ces mesures et d'autres analogues on déduit que les rotations diminuent lorsque la longueur d'onde de la lumière employée devient plus petite.

On a donc, pour la réflexion sur la surface équatoriale de l'aimant, une dispersion anomale, comme dans la réflexion sur le pôle, et dans la rotation produite sur le rayon transmis par des lames minces de fer placées dans le champ magnétique.

10. *Conclusions.* — On peut résumer comme suit les principaux résultats obtenus.

1° Les rotations du polariseur ou de l'analyseur qui rendent minimum la lumière apparue lors de la fermeture du courant ont exactement les signes donnés par M. Kerr.

2° Il existe une *loi de réciprocité,* mais avec changement de signe; pour le cas des rotations d'un des nicols, on peut l'énoncer ainsi :

La rotation de l'analyseur ou celle du polariseur qui réduit au minimum la lumière lorsque les vibrations incidentes sont initialement dans le plan d'incidence et que l'analyseur est initialement à l'extinction, est égale respectivement et de signe contraire à celle du polariseur ou de l'analyseur, en partant des deux autres orientations principales des nicols.

3° La rotation de l'analyseur, lorsque les vibrations incidentes sont dirigées dans le plan d'incidence (et, en

vertu de la loi précédente, celle du polariseur, lorsque les vibrations incidentes sont initialement perpendiculaires au même plan), devient nulle pour une incidence de presque 79°, puis change de signe.

4° Elle passe par un maximum pour une valeur de l'incidence qui paraît moindre que la valeur 60° donnée par Kerr, et par un autre maximum de signe contraire entre 79° et 90°.

5° La rotation de l'analyseur, lorsque les vibrations incidentes sont perpendiculaires au plan d'incidence (et, en vertu de la loi de réciprocité, celle du polariseur dans le cas de vibrations incidentes initialement placées dans le plan d'incidence), a une valeur maximum pour une incidence plus grande que 60° (probablement l'incidence singulière), puis elle décroît jusqu'à zéro, lorsque l'incidence croît jusqu'à 90°, sans changer de signe.

6° La lumière réfléchie est généralement elliptique, et les axes de l'ellipse sont généralement inclinés sur le plan d'incidence. Mais si l'incidence est environ 79° (incidence principale pour le fer aimanté parallèlement à sa surface), et si les vibrations incidentes sont dirigées suivant le plan d'incidence, le grand axe de l'ellipse est aussi compris dans ce plan.

7° Si l'incidence est 65° environ (incidence singulière) et si les vibrations incidentes sont perpendiculaires au plan d'incidence, les vibrations réfléchies sont rectilignes. Par conséquent, on peut compenser complètement l'action du magnétisme, en tournant l'analyseur e nsens contraire du courant.

8° A la même incidence, si les vibrations qui tombent sur le fer sont dirigées suivant le plan d'incidence, et que l'analyseur est initialement à l'extinction, on peut compenser complètement l'action de l'aimantation en tournant le polariseur dans le sens du courant.

9° En comparant ces phénomènes à ceux qui ont lieu

lors de la réflexion sur le pôle de l'aimant, on trouve que, pendant que dans ce cas on avait

$$\omega_1 = \omega'_2, \qquad \omega'_2 = \omega_1, \qquad \alpha_0 = \beta, \qquad \alpha = \beta_0, \qquad \alpha > \alpha_0,$$

dans le cas actuel, on a

$$\omega_1 = -\omega'_2, \quad \omega_2 = -\omega'_1, \quad \alpha_0 = -\beta, \quad \alpha = -\beta_0, \quad \alpha < \alpha_0.$$

La loi de réciprocité subsiste donc, même pour les rotations α_0, α, β_0, β, mais avec changement de signe ([1]).

10° En comparant les signes des rotations du polariseur ou de l'analyseur, avec lesquelles on réduit au minimum la lumière qui apparaît en fermant le courant, avec les rotations analogues que l'on trouve en remplaçant le fer par une lame de verre à faces parallèles, qui réfléchisse la lumière à sa deuxième surface, on trouve une opposition complète de signes.

En faisant une comparaison semblable entre les phénomènes donnés par le fer et la lame de verre, lorsque la surface réfléchissante est normale aux lignes de force, on ne trouve plus la moindre analogie.

11° Comme dans le cas de la lame de verre, lorsque, en augmentant graduellement l'angle d'incidence, la rotation change de signe, ce changement a lieu en passant par la valeur 90° (et non par la valeur zéro, comme dans le cas du fer), il semble naturel de considérer les rotations qu'on trouve aux grandes incidences, comme ayant le même signe qu'aux petites incidences, mais des grandeurs supérieures à 90°. Si l'on considère les rotations de cette manière, c'est dans le cas des faces réfléchissantes parallèles aux lignes de force, que le désaccord entre les

(1) Voir l'expression plus générale de la loi de réciprocité, dans l'Appendice au Mémoire : *Studi sulla polarizzazione rotatoria magnetica* [Études sur la polarisation rotatoire magnétique] (*Memorie della R. Accademia di Bologna*, 1886-87).



phénomènes produits par le verre et ceux produits par le fer a lieu.

Par conséquent, on ne peut en tout cas prendre les phénomènes que produit la lame de verre comme point de départ d'une explication de ceux que produit le fer, dans le champ magnétique.

12° Dans la réflexion sur la surface équatoriale du fer aimanté, il y a dispersion anomale, c'est-à-dire les effets décroissent en augmentant la réfrangibilité de la lumière employée, précisément comme dans tous les autres cas où le fer aimanté agit sur les vibrations lumineuses.

RECHERCHES SUR LES HEXACHLORURES ET L'HEXABROMURE DE BENZINE;

PAR M. J. MEUNIER.

Les composés d'addition de la benzine ont joué un rôle assez important dans les théories de la Chimie organique. Cependant leur étude a été un peu délaissée et les connaissances que nous avons sur ce sujet sont encore assez restreintes. Peut-être en est-il ainsi à cause des difficultés qu'on éprouve à les préparer et à les purifier, et parce qu'ils se décomposent sans donner lieu à des dérivés substitués, toutes les fois qu'on essaye de les transformer. Malgré cela, des recherches continuées pendant plusieurs années m'ont fait connaître un certain nombre de faits nouveaux que ce Mémoire a pour but d'exposer. Cette étude a porté tant sur l'hexachlorure de benzine ordinaire que sur un isomère de celui-ci que j'ai nommé *β-hexachlorure*.

J'ai été soutenu et guidé dans cette tâche souvent difficile

par les bienveillants conseils de M. Troost, et c'est pour moi un devoir, doux à remplir, de lui témoigner ici toute ma reconnaissance, en le priant d'agréer l'expression de mes humbles remerciements.

Historique. — La plupart des auteurs ont attribué à Mitscherlich la découverte de l'hexachlorure de benzine, cependant Faraday ([1]) avait préparé et décrit le même corps plusieurs années avant lui. Mitscherlich ([2]) a été le premier à reconnaître sa décomposition par les bases; il a vu qu'en le distillant avec de l'hydrate de baryte, il se forme du chlorure de baryum, et il passe à la distillation un liquide plus dense que l'eau. Ce liquide était de la benzine trichlorée.

M. Peligot ([3]) et Laurent ([4]) fixèrent définitivement la composition de l'hexachlorure; mais Laurent en poursuivit l'étude d'une manière plus complète. Il imagina le procédé de décomposition par la potasse alcoolique, au moyen duquel il put isoler et étudier la benzine trichlorée qu'il désignait sous le nom de *trichlorophénise*. Il remarqua encore que cette même décomposition du chlorure de benzine en acide chlorhydrique et en benzine trichlorée a lieu sous l'influence de la chaleur seule, et il envisagea dès lors ce chlorure comme un *trichlorhydrate de trichlorophénise*.

De longues années s'écoulent sans qu'il soit rien ajouté à l'étude de Laurent. En 1862, M. Rosenstiehl ([5]), dans

---

([1]) Faraday, *Sur de nouveaux composés de carbone et d'hydrogène et sur d'autres produits obtenus pendant la décomposition de l'huile par la chaleur* (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXX, p. 274; 1825.) Extraits des *Philosophical Transactions*.

([2]) Mitscherlich, *Sur la benzine* (*ibid.*, 2e série, t. LV, p. 44; 1833).

([3]) Peligot, *ibid.*, 2e série, t. LVI, p. 66.

([4]) Laurent, *ibid.*, 2e série, t. LXVIII, p. 43; 1836.

([5]) Rosenstiehl, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIV, p. 178.

l'espoir d'obtenir des corps voisins du glucose, cherche à saponifier cette substance, en la chauffant à 160°, avec une solution acétique d'acétate d'argent. Outre des benzines chlorées, il obtient de la sorte des corps réduisant la liqueur de Barreswil, qu'il prend pour des glucosides, mais sur la fonction desquels nous concevons quelques doutes, depuis notre étude sur la saponification par l'eau, qu'on trouvera dans ce Mémoire.

Lesimple ([1]) crut pouvoir supprimer l'influence des rayons lumineux dans la préparation de l'hexachlorure, en faisant arriver le courant de chlore dans la benzine bouillante. C'était une hypothèse gratuite. MM. Berthelot et Jungfleisch ([2]) ont prouvé que, même à la température de 300°, le chlore ne réagit pas sur la benzine dans l'obscurité.

Heys ([3]) a repris le procédé de Lesimple et a démontré l'inexactitude d'une assertion de Vohl ([4]), prétendant que l'acide nitrique donne avec l'hexachlorure un dérivé nitré. « Cette donnée n'est pas exacte, dit Heys. Non seulement l'ébullition avec l'acide nitrique, mais même l'ébullition avec un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique laisse l'hexachlorure inattaqué. »

Heys signale également dans son Mémoire qu'il a obtenu, en chauffant son hexachlorure à 160° avec une solution alcoolique d'acétate de potassium, de jolis cristaux incolores, insolubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool chaud, peu solubles dans l'alcool froid, infusibles

---

([1]) Lesimple, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVII, p. 122, et *Bulletin de la Société chimique*, t. VI, p. 161; 1866.

([2]) Berthelot et Jungfleisch, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 202.

([3]) Heys, *Zeitschrift für Chemie*, t. VII, p. 293; 1871, et *Bulletin de la Société chimique*, t. XVI, p. 309.

([4]) Vohl, *Zeitschrift*, t. II, p. 122; 1866, et *Société chimique*, t. VII, p. 425.

et indécomposables à 250°. A ces caractères nous croyons reconnaître le β-hexachlorure de benzine, dont rien alors ne pouvait faire supposer la nature et la composition.

Enfin, M. Berthelot (¹) ayant soumis l'hexachlorure à l'action hydrogénante de l'acide iodhydrique le plus concentré possible a trouvé qu'il donne, à la température de 275°, de l'*hydrure d'hexyle,* comme la benzine trichlorée elle-même.

CHAPITRE I.

HEXACHLORURE DE BENZINE ISOMÈRE OU β-HEXACHLORURE DE BENZINE.

Le chlore ne réagit sur la benzine bouillante qu'à la faveur des rayons lumineux. Outre des benzines chlorées dont on ne peut empêcher complètement la production, il se forme, dans cette réaction, deux hexachlorures de benzine.

Le premier, produit principal de l'opération, est anciennement connu : nous venons d'en faire l'historique; mais nous réservons toutefois pour une autre Partie de ce travail une nouvelle étude de ce corps.

Le second, que nous désignerons sous le nom de β-hexachlorure, ne prend naissance qu'en faible quantité. C'est pourquoi, sans doute, il a échappé jusqu'ici aux recherches des chimistes qui se sont occupés des chlorures de benzine.

Notre premier Chapitre aura pour but d'exposer comment nous sommes parvenus à l'isoler, et à démontrer, par l'étude de ses propriétés physiques et chimiques, qu'il est *réellement l'isomère* de l'hexachlorure de benzine précédemment décrit.

(¹) Berthelot, *Bulletin de la Société chimique*, t. IX, p. 30.

Préparation. — La benzine qui a été employée dans ces expériences est la benzine du goudron de houille que le commerce livre sous le nom de *benzine cristallisable*. Elle distille de 81°-82°, et ne fond qu'au-dessus de 4° quand elle a été solidifiée.

Cette benzine est maintenue à l'ébullition dans une cornue tubulée où un courant de chlore sec arrive par un tube abducteur plongeant dans le liquide. Le col de la cornue est relevé et communique par un large tube recourbé à un récipient de verre que l'on prend aussi spacieux que possible. Un flacon de plusieurs litres tubulé à sa base est excellent pour cet objet. On le dispose renversé, de telle sorte que les produits gazeux, entrant par le goulot, sortent par la tubulure et sont ensuite absorbés par une liqueur alcaline.

Il y a un double avantage à cette disposition : elle présente assez de développement extérieur pour que le refroidissement par l'air suffise à condenser les vapeurs de benzine qui refluent dans la cornue, tandis que les rayons lumineux pénètrent à travers la paroi de verre, de sorte que les corps réagissants peuvent achever de se combiner. En outre, le courant gazeux est ralenti dans l'intérieur du récipient, et par suite laisse déposer les particules solides qu'il entraîne.

Aussitôt que l'air est expulsé, l'appareil fonctionne d'une manière continue sans qu'il se dégage rien à son extrémité.

Le chlore est absorbé par la benzine bouillante, et il se forme, dans le col de la cornue et dans celui du récipient, des cristaux blancs qui se redissolvent par l'afflux croissant des vapeurs.

D'autres prennent naissance dans le récipient, et il faut régler la marche du courant de chlore, et l'ébullition de la benzine, de telle sorte que leur quantité augmente jus-

qu'à la fin de l'opération; car c'est là le produit le plus riche en β-hexachlorure. Quand on opère au soleil, par un temps nuageux, on est exposé à des variations considérables dans l'énergie lumineuse. Quand les nuages cachent momentanément le soleil, un excès de chlore et un excès de benzine s'accumulent alors dans le récipient et ne réagissent l'un sur l'autre qu'au moment où la lumière reparaît, mais avec un dégagement de chaleur tel qu'il suffit pour fondre la mince couche de cristaux qui s'est formée. On pare à cet inconvénient, en couvrant le récipient d'un linge au commencement de l'opération. Lorsque la couche des cristaux est suffisamment épaisse, cela n'est plus à redouter.

Il se produit également de l'acide chlorhydrique, par suite de la formation des benzines tétra et pentachlorées qu'on trouve avec l'hexachlorure.

La température d'ébullition du liquide de la cornue s'élève constamment à mesure que la proportion des produits solides retenus en dissolution augmente. Lorsqu'elle dépasse 90°, l'appareil réclame une surveillance assidue, car il se forme à l'extrémité du tube abducteur, à l'endroit même où il plonge dans la benzine, un tampon de matière solide qui le bouche. Il faut que ce tube soit un tube en T dans lequel on peut, sans suspendre l'opération, introduire une baguette de verre pour détacher le tampon de matière solide et le faire retomber dans le liquide où il se dissout.

En prenant ces diverses précautions, il est facile de continuer la chloruration jusqu'à ce que la température se soit élevée vers 135°. On obtient ainsi le meilleur rendement. Le contenu de la cornue liquide est versé rapidement dans une capsule de porcelaine, d'où il est facile à enlever quand il s'est solidifié par refroidissement. Alors on décante ce qui est demeuré liquide; on laisse la ma-

tière sécher pendant quelque temps à l'air, on la triture et on la comprime entre des doubles de papier jusqu'à ce qu'elle ne laisse plus de taches huileuses.

Ainsi préparée, elle se réduit facilement en une poudre blanche, cristalline, fondant à 157° et répandant une odeur camphrée, qui n'est pas l'odeur propre à l'hexachlorure, car elle disparaît par les purifications ultérieures.

Séparation des deux hexachlorures de benzine isomères. Traitement des produits de la cornue. — La matière retirée de la cornue et ainsi traitée peut être soumise, sous l'influence d'une douce chaleur, à la sublimation entre deux verres de montre. On obtient des cristaux en lamelles aiguës, qui constituent l'hexachlorure ordinaire; mais, quand on conduit l'opération avec précaution, on observe aussi parfois des octaèdres groupés en ligne, mais on ne réussit pas toujours à obtenir ainsi ces derniers cristaux.

On arrive à les isoler au moyen du procédé suivant, basé sur la propriété que possède le cyanure de potassium en solution alcoolique de transformer l'hexachlorure de benzine ordinaire en benzine trichlorée liquide, avec formation de chlorure de potassium et dégagement d'acide cyanhydrique, tandis que, dans les mêmes circonstances, l'isomère demeure inattaqué.

On mélange 3 parties de cyanure de potassium avec 4 parties d'hexachlorure brut; on pulvérise cette masse et on la place dans un ballon avec sept ou huit fois son poids d'alcool. On munit le ballon d'un réfrigérant à reflux et l'on chauffe au bain-marie. Comme de l'acide cyanhydrique se dégage alors en grande quantité, il est nécessaire de compléter l'appareil par une disposition qui permet de retenir ce gaz dans une solution alcaline, et de prévenir l'absorption quand on cesse de chauffer. On y parvient aisément en adaptant à l'extrémité du tube du

réfrigérant un ballon tubulé dans la panse duquel ce tube pénètre profondément. Par son col et au moyen d'un tube, ce ballon est relié à un récipient inférieur qui contient une solution de potasse. Quand la pression augmente dans l'appareil, l'air se dégage d'abord, et l'acide cyanhydrique est absorbé par la lessive alcaline; quand elle diminue, la lessive, montant dans la panse du ballon supérieur, laisse libre l'extrémité inférieure du tube à dégagement par laquelle l'air pénètre de nouveau dans l'appareil et rétablit l'équilibre de pression.

On maintient l'ébullition pendant vingt-cinq ou trente heures, temps amplement suffisant pour décomposer l'hexachlorure ordinaire; après cela, on distille au bain-marie pour séparer l'alcool. La benzine trichlorée reste dans le ballon avec les résidus charbonneux; il est avantageux de l'entraîner à la trompe au moyen d'un courant de vapeur d'eau. De cette façon, nous avons pu l'obtenir limpide et susceptible d'être utilisée au cours de ces recherches. Après l'entraînement de la benzine trichlorée, on lave à l'eau la matière brune qui reste dans le ballon, et au sein de laquelle on distingue déjà les faces brillantes des cristaux octaédriques. Il est peut-être préférable de faire ces lavages à l'eau chaude, pour enlever non seulement le chlorure et le cyanure de potassium solubles, mais aussi des traces de benzine trichlorée.

On laisse ensuite sécher la matière complètement et on la reprend par l'alcool bouillant. La solution alcoolique laisse déposer, en se refroidissant, de petits octaèdres, qu'on purifie par des sublimations, opérées comme il sera dit plus loin.

Traitement des produits condensés dans le récipient. — L'expérience nous a montré que l'hexachlorure octaédrique est contenu dans ces produits en quantité suffisante pour qu'on puisse l'isoler par sublimation. Ce procédé de séparation est moins exact que le précédent et

entraîne nécessairement la perte d'une certaine quantité de matière, mais il présente, en revanche, sur celui-ci plusieurs avantages qui nous l'ont fait préférer pour traiter les produits du récipient : il est plus simple, s'effectue dans des appareils peu compliqués, et dispense de l'emploi d'un réactif aussi dangereux que le cyanure de potassium.

Les produits du récipient sont à peine colorés et montrent nettement des formes cristallines. Quand on n'opère que sur quelques grammes de matière, on parvient facilement à les sublimer, en les enfermant, après les avoir pulvérisés, entre deux verres de montre qui se recouvrent exactement et sont serrés par une bride de métal. On place cet appareil sur un bain de sable chauffé à feu doux, de façon que la température du verre inférieur ne dépasse pas 120° ou 130°. Les premiers produits qui se condensent sur le verre supérieur sont liquides; ils sont formés de benzine proprement dite, et de benzines chlorées entraînées par le courant gazeux, et mécaniquement retenues entre les cristaux que l'on sublime. On enlève ce premier verre pour lui en substituer un second identique, sur lequel se condensent des produits blancs, cristallisés en aiguilles ou en lamelles aiguës qui restent pendues au verre supérieur. Ces cristaux fondent à 157°, point de fusion de l'hexachlorure ordinaire.

Mais bientôt la sublimation change d'aspect, et il est facile alors de reconnaître des colonnes d'octaèdres réguliers, qui grossissent plus ou moins, suivant la quantité de matière enfermée dans les deux verres de montre et la régularité de l'opération. On peut obtenir des octaèdres relativement très gros, mais qui ont la plupart de leurs faces creuses. Il reste au fond du verre de montre inférieur une légère poussière brune, qui accompagne toujours les cristaux, et dont on retrouve une quantité encore appréciable après une seconde sublimation.

Bien qu'un appareil composé de deux verres de montre soit très commode par la facilité avec laquelle on peut régler l'opération et enlever les différents produits, on est obligé de se servir de fioles à fond plat, quand on veut sublimer à la fois de plus grandes quantités de matière. On les chauffe doucement au bain de sable, et l'on fait en sorte que les benzines chlorées et l'hexachlorure ordinaire, plus volatils, se condensent dans les parties supérieures et que les cristaux octaédriques restent au fond. Si l'opération est bien menée, il se forme une zone où le verre reste nu et qui sépare les deux sortes de produits. On coupe la fiole suivant cette zone et l'on sublime dans un appareil nouveau ce que l'on a recueilli, en suivant les indications précédentes.

Dans ces opérations successives, cette substance garde sa forme octaédrique, mais les cristaux s'emboîtent de manière à composer une pile carrée dans laquelle les arêtes et les sommets latéraux de l'octaèdre, seuls visibles, forment comme autant de gradins; le cristal qui occupe la tête est seul une pyramide terminée. Souvent il a des faces incolores et fort transparentes; souvent aussi, il semble s'accroître au détriment des autres cristaux, qui sont à peine visibles, tandis que ses arêtes atteignent 6mm ou 7mm de longueur. Mais, dans ce dernier cas, la matière se dispose d'une manière différente; elle se ramasse en suivant les arêtes de l'octaèdre, et chacune des faces, devenues creuses, forme autant de trémies triangulaires dans lesquelles on remarque des gradins intérieurs. Les sommets sont également supprimés et remplacés par une face plane, qui est celle du cube.

On obtient aussi parfois des tétraèdres et même des cristaux qui portent une face hexagonale, appartenant au dodécaèdre rhomboïdal.

Quand on sublime une petite quantité de matière dans un espace relativement grand, on observe un groupement

de cristaux encore plus complexe, mais aussi régulier que ceux qui viennent d'être décrits. Il se forme une colonne principale d'abord; puis de celle-ci partent, dans deux directions rectangulaires entre elles et avec la première, des colonnes latérales qui se trouvent ainsi disposées suivant les plans de symétrie du cube.

Ces cristaux sont très fragiles.

Composition de cette substance. — C'est un composé chloré, car il brûle en donnant à la flamme une coloration verte en présence de l'oxyde de cuivre.

Le dosage du carbone et de l'hydrogène ne présente rien de particulier, mais celui du chlore effectué au moyen de la chaux est une opération plus délicate, qu'il faut conduire avec ménagement. Une trop brusque élévation de température décompose partiellement la matière, et il distille alors un liquide qui manifeste, lui aussi, la réaction du chlore; une partie de cet élément échappe ainsi facilement à l'action de la chaux. Ce liquide est de la benzine trichlorée, comme la suite de cet exposé le montrera. En opérant avec précaution, on arrive cependant à décomposer toute la matière.

Voici les résultats obtenus :

	En centièmes.			
	I.	II.	III.	IV.
C..........	24,00	24,72	»	»
H..........	2,55	2,55	»	»
Cl..........	»	»	72,76	73,31

La formule de l'hexachlorure de benzine $C^6H^6Cl^6$ exige :

		En centièmes.
C.............	72	24,74
H.............	6	2,06
Cl.............	213	73,19

En rapprochant ces chiffres théoriques de ceux obtenus par l'expérience, on reconnaît que ce nouveau corps a la même composition centésimale que l'hexachlorure. De fait, la combustion de l'hexachlorure, sublimé en lamelles fondant exactement à 157°, a fourni les résultats suivants :

	En centièmes.
C.	24,46
H.	2,25
Cl.	»

Ces deux corps doivent donc être considérés comme des isomères. On pouvait supposer que le nouveau chlorure est polymère du premier ; mais les faits qui suivent permettent d'écarter complètement cette dernière hypothèse : ils établissent l'isomérie d'une façon certaine.

Cette isomérie est surtout caractérisée par la différence de propriétés physiques des deux composés.

L'hexachlorure ordinaire fond à 157° (M. Berthelot) ; il bout, d'après certains auteurs, à 288°. En réalité, ce point d'ébullition ne peut être déterminé avec exactitude, car le corps se décompose en bouillant. Au cours des recherches sur sa densité de vapeur, nous avons trouvé que, sous une pression de $3^{cm},45$ ou $3^{cm},51$ de mercure, il bout à 218°, température d'ébullition de la naphtaline sublimée.

Pour le nouveau chlorure, les températures de fusion et de volatilisation semblent confondues. En effet, vers 310°, il fond et, aussitôt qu'il est liquide, disparaît brusquement. L'acide isophtalique présente, on le sait, un phénomène tout semblable.

La détermination de la densité de ce corps, à l'état solide, au moyen de la méthode du flacon, offre une certaine difficulté qui tient à ce que les cristaux ne sont pas mouillés par l'eau et flottent en partie à la surface de ce liquide, bien que leur densité soit très notablement supé-

rieure. On ne parvient pas à immerger complètement la matière, même en expulsant l'air par un long séjour dans le vide ou par l'ébullition. Il y a donc une grande incertitude sur la valeur de la densité trouvée par cette méthode.

On arrive plus facilement à un bon résultat, en plongeant quelques cristaux choisis, dans une solution d'iodure de mercure dans l'iodure de potassium, solution dont on peut graduer à volonté la densité. Quand tous les fragments demeurent à la fois en suspension dans la liqueur, on peut admettre que solide et liqueur ont même densité; il suffit alors de prendre la densité de cette dernière.

Cette méthode a donné pour la densité du β-hexachlorure 1,89 à 19°.

Ce corps est soluble dans la benzine surtout à l'ébullition, mais ce dissolvant ne l'abandonne pas en cristaux bien formés. Il est également soluble dans l'alcool chaud qui le laisse déposer par refroidissement en petits octaèdres isolés et bien réguliers, dont quelques-uns portent des faces creuses.

Les dissolvants ne débarrassent pas cette substance d'une impureté qui lui donne une teinte jaune, et qu'on retrouve à la fin de la sublimation sous forme de cendres très légères. C'est une des raisons pour lesquelles nous avons adopté de préférence ce dernier mode de purification.

D'ailleurs, on obtient de la sorte des cristaux transparents et qui réfléchissent la lumière avec un éclat comparable à celui du diamant. On a déjà décrit plus haut les groupements remarquables qu'ils affectent; ces groupements, qu'on observe aussi avec les cristaux d'alun, montrent qu'ils appartiennent au système régulier.

L'angle de leur dièdre est en effet celui de l'octaèdre régulier. Examinés au microscope polarisant, ils ne pré-

sentent pas de teintes colorées et n'éteignent les rayons polarisés dans aucune direction.

Mémoire de M. Schüppaus (¹). — Les résultats que nous venons d'énoncer ont été confirmés en partie par M. Schüppaus, dans le *Bulletin de la Société chimique allemande*. Ce chimiste expose dans son Mémoire que M. Hübner, professeur à l'Université de Gœttingue, ayant remarqué dans l'hexachlorure préparé par l'action du chlore sur la benzine bouillante des petits *octaèdres réguliers*, mélangés aux cristaux prismatiques, lui confia le soin d'étudier cette nouvelle substance. M. Schüppaus effectua le triage au moyen de la loupe et de la pince, et isola de la sorte un composé chloré qui ne fond pas à 290° dans un bain de diphénylméthane. Il n'a pu obtenir des cristaux blancs que par de nombreuses cristallisations dans l'alcool et dans la benzine.

Renonçant sans doute à un mode de préparation aussi laborieux, il a repris la série des opérations que nous avions effectuées nous-même, telle qu'il pouvait la connaître d'après ce que nous en avions publié aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (²). Il a retrouvé ainsi ses *cristaux octaédriques* auxquels il attribue la formule $C^{12}H^{10}Cl^{12}$, en les considérant comme *un produit d'addition du diphényle*. « Il y a, dit-il, en faveur de cette opinion, ces deux faits, que le corps nouveau se rencontre surtout parmi les produits condensés, et que son point de fusion est très élevé. » Les résultats de ses analyses également s'accommodent bien de cette formule; il a trouvé.

(¹) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XVII, p. 2256 (septembre 1884).

(²) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCVIII, p. 436 (février 1884).

	I.	II.	Calculé pour la formule $C^{12}H^{10}Cl^{12}$.
Cl	73,40	73,51	73,45
C	24,91	»	24,83
H	2,20	»	1,72

Mais nous ferons remarquer que les centièmes calculés pour la formule $C^{12}H^{10}Cl^{12}$ ou pour la formule $C^6H^6Cl^6$ sont si voisins les uns des autres, que les résultats de l'analyse élémentaire ne peuvent pas être assez précis pour permettre de choisir entre ces deux formules.

En outre, la réflexion de M. Schüppaus à propos du point de fusion n'est pas juste. Il n'existe de progression régulière et ascendante que pour les *températures d'ébullition* des termes d'une série organique homologue, et il n'est pas rare de rencontrer, dans la série aromatique en particulier, des isomères qui fondent à plus de 100° et même 150° d'intervalle.

Le seul point sur lequel cet auteur pense nous trouver en défaut en s'appuyant sur des faits positifs a trait aux propriétés optiques de la substance. Il en avait confié l'étude cristallographique à M. Sœffing, qui l'a publiée d'une manière complète dans sa Thèse inaugurale. Nous ne savons pas au juste ce que contient ce document, mais, d'après ce que M. Schüppaus en rapporte, nous croyons qu'on insiste principalement sur l'analogie de ces cristaux avec ceux d'alun. Comme ces derniers, ils jouiraient de la propriété d'être *biréfringents*.

Bien que nous ayons constaté qu'ils sont *sans action sur la lumière polarisée*, nous ne doutons pas que la matière examinée par ces savants ne se soit montrée *active* au microscope polarisant. Cela doit tenir sans doute à des traces d'impuretés. En prolongeant l'action du chlore sur la benzine en présence d'un soleil ardent, M. Schüppaus s'est placé dans des conditions très favorables pour obtenir

de la benzine perchlorée. Celle-ci est biréfringente et contient une plus forte proportion de chlore que l'hexachlorure. Sa présence dans la matière en question suffirait donc pour expliquer simplement la biréfringence et le léger excès de chlore obtenu par M. Schüppaus dans ses dosages, en supposant que, dans ceux-ci, il n'ait pas commis la moindre erreur.

En face de ses assertions, nous avons de nouveau examiné la substance que nous avions en main, avec un bon microscope polarisant, et nous avons reconnu la justesse de nos observations : le β-hexachlorure ne modifie en aucune façon les rayons lumineux, tandis que l'α-hexachlorure donne les teintes colorées les plus vives. Pour nous, ce caractère est le *caractère distinctif du β-hexachlorure pur*, car des traces de benzine perchlorée ou d'hexachlorure ordinaire n'altéreraient en rien ses autres propriétés.

Il nous reste à répondre à l'objection principale qui concerne la formule du composé nouveau. La formule $C^{12}H^{10}Cl^{12}$ n'est pas la seule possible : on peut se demander, avec autant de raison, si ce corps n'est pas un polymère de l'hexachlorure, ou s'il n'a pas une molécule plus simple que celui-ci. De pareilles hypothèses tombent d'elles-mêmes en présence des faits positifs que nous allons présenter.

Décomposition du β-hexachlorure en benzine trichlorée et en acide chlorhydrique. — On sait, et c'est là la propriété caractéristique des produits d'addition de la benzine, que ceux-ci se décomposent en benzine chlorée et en acide chlorhydrique, soit par l'action de la chaleur, soit sous l'influence de la potasse alcoolique bouillante. Dans ces conditions, l'hexachlorure de benzine ordinaire donne la benzine trichlorée que M. Jungfleisch [1] a

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 270; 1868.

identifiée avec celle qu'on prépare par l'action du chlore sur la benzine, à l'abri de la lumière, mais en présence de l'iode.

Le nouveau chlorure est aussi un produit d'addition de la benzine, car il donne en se décomposant une benzine chlorée. En le volatilisant plusieurs fois dans un tube clos, on observe que la matière solide se transforme peu à peu en un liquide. Lorsque la transformation paraît achevée, on ouvre le tube sous l'eau qui fait ascension à son intérieur et devient acide. Elle précipite par le nitrate d'argent, et le liquide organique donne une flamme verte, quand on l'essaye à la perle d'oxyde de cuivre. Il y a donc eu production d'acide chlorhydrique et d'un composé chloré.

La potasse alcoolique décompose aussi ce corps, quoique d'une manière plus difficile et plus lente que l'hexachlorure ordinaire. On le chauffe dans un ballon et au bain-marie avec de la potasse alcoolique, en ayant soin de faire refluer les vapeurs d'alcool. On voit apparaître peu à peu un précipité de chlorure de potassium qui augmente pendant trois ou quatre heures. Dans le liquide refroidi, on fait passer un courant d'acide carbonique pour neutraliser l'excès de potasse et le précipiter à l'état de carbonate. Quand l'alcalinité de la liqueur a disparu, on chasse l'alcool au bain-marie, puis on verse de l'eau dans le ballon, et l'on distille alors à feu nu pour entraîner la benzine chlorée par la vapeur d'eau. Elle se rassemble dans le récipient sous la couche d'eau distillée, sans faire émulsion, comme cela arrive quand on ne prend pas les précautions précédentes. L'eau est enlevée par décantation, et l'on en absorbe les dernières traces avec du papier à filtrer d'abord, puis par un séjour suffisamment prolongé sous une cloche à vide contenant de l'acide sulfurique.

L'analyse de ce liquide ainsi purifié a donné les résultats suivants.

	En centièmes.	
	Expérience.	Théorie pour $C^6H^3Cl^3$.
C..........	39,85	39,67
H..........	2,65	1,65
Cl..........	»	58,67

Le dosage du carbone montre donc que c'est une *benzine trichlorée*, et cela est confirmé par l'étude de ses propriétés. Elle est liquide à la température ordinaire; pour la solidifier, il faut la plonger dans un mélange de glace et de sel marin; à 16° au-dessous de 0°, elle se prend en une masse parfaitement blanche, sans qu'aucune partie demeure liquide. Si on la retire alors du mélange réfrigérant, et si on laisse sa température s'élever au-dessus de 0°, la masse se ramollit et éprouve un phénomène qu'on observe aussi avec la benzine cristallisable; une portion se liquéfie, et laisse apparaître des cristaux en forme d'aiguilles ou de prismes allongés, qui semblent être clinorhombiques. Ces prismes fondent à 17°; ils sont donc restés en surfusion pendant un intervalle de 30° environ.

Cette substance est facilement attaquée par l'acide nitrique fumant et se transforme intégralement, par une courte ébullition, en un dérivé nitré qui cristallise dans l'alcool en aiguilles légèrement jaunâtres et fondant à 57°. Tous ces faits ont été observés avec la benzine trichlorée préparée par l'action du chlore en présence de l'iode.

La benzine trichlorée, provenant de la décomposition de l'hexachlorure ordinaire, présente ces mêmes caractères, mais elle est moins pure que la précédente. En effet, en la plaçant à côté de celle-ci dans le mélange réfrigérant et dans des tubes de même diamètre, on constate qu'elle se solidifie en même temps et se liquéfie de la même façon, mais qu'au-dessus de 12° ou 13° elle est entièrement

fondue, tandis que l'autre demeure cristallisée en partie jusqu'à 17°. Elle donne un dérivé nitré fusible à 57°, mais il est plus long et plus difficile de la transformer complètement en ce dérivé, même à l'ébullition. M. Jungfleisch, qui a observé de semblables faits entre la benzine trichlorée préparée directement et celle de l'hexachlorure, ne les a pas attribués à une différence de composition, mais à la présence d'impuretés dans cette dernière.

Ainsi, le β-hexachlorure de benzine se décompose, sous l'influence de la potasse alcoolique, en benzine trichlorée ordinaire. Il est superflu d'ajouter qu'on ne pourrait obtenir un tel produit avec un dérivé du diphényle.

Détermination de la densité de vapeur des hexachlorures de benzine sous pression réduite et variable. — Un dernier point, et le plus délicat de tous, sous le rapport expérimental, reste à éclaircir : le chlorure cubique ayant la même composition centésimale que le chlorure clinorhombique est-il un isomère ou un polymère de celui-ci susceptible de se dépolymériser sous l'influence de la chaleur ou des réactifs alcalins ? La détermination de la densité de vapeur pouvait seule fournir une réponse catégorique à cette question.

La première difficulté résidait dans le choix de la méthode à employer. Celle de Dumas, qui est toujours préférable par sa grande précision, n'est pas applicable aux corps qui se décomposent lorsqu'ils bouillent. On peut, il est vrai, opérer sous des pressions réduites, et diminuer ainsi ou même supprimer les risques de décomposition en abaissant considérablement la température d'ébullition. Néanmoins, ce moyen est insuffisant pour les composés d'addition de la benzine, car l'ébullition prolongée qu'il faut maintenir décompose une grande partie de la matière. La partie effilée du col du ballon se bouche, et l'on a dans celui-ci une pression assez considérable d'acide chlorhydrique.

En opérant par la méthode de V. Meyer, sous la pression ordinaire, on éprouve le même inconvénient : l'hexachlorure se décompose et 2 volumes de ce corps donnent 2 volumes de benzine trichlorée et 6 volumes d'acide chlorhydrique, en sorte que la densité observée est quatre fois trop faible.

Cependant la méthode par déplacement gazeux présente l'avantage d'une grande rapidité d'exécution et, appliquée sous des pressions très réduites, permet d'éviter la décomposition.

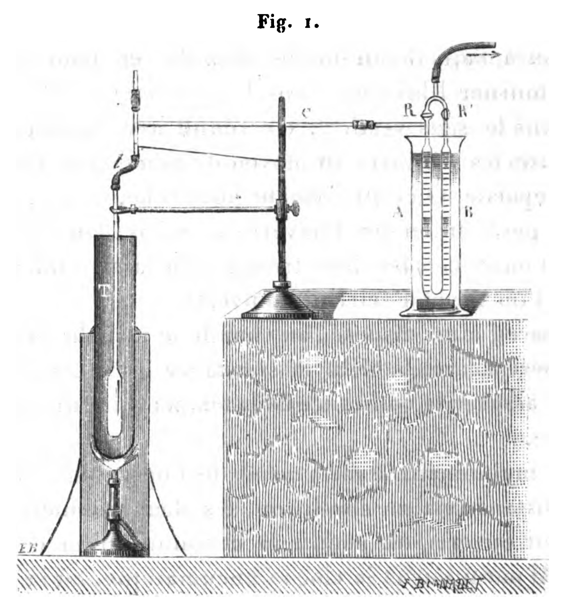
Nous avons imaginé, dans ce dessein, un appareil entièrement clos, avec lequel on peut opérer sous une pression quelconque, en modifiant pour cela l'appareil que M. Crafts a décrit au *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIII, p. 501, 550. Il se compose de deux parties principales. L'une est le réservoir à longue tige T, de V. Meyer, chauffé, suivant les cas, dans un manchon de verre ou dans un manchon de fer, l'autre un tube en U gradué, destiné à mesurer le volume gazeux déplacé et la pression qu'il supporte. Ces deux parties sont reliées entre elles par un long tube capillaire.

Ce tube capillaire C n'est pas soudé directement sur la tige du réservoir, mais sur un tronçon de celle-ci qui lui est réuni par un tube de caoutchouc épais, en sorte que, au moyen d'une légère pression sur ce tronçon, on peut lui faire faire sur le reste de la tige un ressaut, dans lequel se loge au commencement de l'opération le petit tube contenant la matière pesée. Quand on supprime la pression, le tronçon revient dans l'axe de la tige, et la voie est ainsi ouverte au petit tube qui tombe au fond du réservoir.

Le tube en U est plongé dans une grande éprouvette pleine d'eau, pour maintenir constante la température du gaz déplacé. Ses deux branches A et B, munies chacune d'un robinet (R et R'), peuvent communiquer par leur

partie supérieure entre elles et avec une cloche pneumatique très spacieuse, destinée à réduire et à régulariser la pression. Au-dessous du robinet R de la branche A est soudée l'extrémité du tube capillaire C, horizontal et long d'environ $0^{m},45$. Les deux branches A et B ont environ $0^{m},46$ de hauteur; elles sont divisées en millimètres; les

Fig. 1.



Appareil pour déterminer les densités de vapeur sous des pressions réduites et variables (1).

zéros de la graduation se trouvant au milieu de leur partie utile, les divisions sont numérotées en dessus et en dessous. Elles contiennent de l'acide sulfurique dont les ni-

(1) M. Riban a fait construire cet appareil et m'a donné à ce sujet de précieuses indications. Je profite, du reste, de cette occasion pour le remercier de ses bons offices à mon égard, pendant le cours de ce long travail.

veaux doivent affleurer autant que possible en regard des zéros. Cet acide a été choisi comme liquide manométrique à cause de sa densité faible, si on la compare à celle du mercure, et parce qu'il n'a pas de tension de vapeur sensible à la température ordinaire.

On fait reposer le tube en U au fond de l'éprouvette, sur un large bouchon de liège, et on le maintient à sa partie supérieure au moyen d'une pièce en clinquant rigide découpé, et à laquelle on donne assez de jeu pour qu'elle puisse tourner librement dans le sens horizontal et basculer dans le sens vertical. On réunit avec beaucoup de soin toutes les jointures au moyen de tubes en caoutchouc à paroi épaisse. On introduit le petit tube, contenant la matière pesée et fondue, l'ouverture en bas, dans la saillie que font entre eux les deux tronçons de la tige du réservoir, et l'on ferme l'extrémité ouverte.

L'appareil ainsi disposé, on chauffe le manchon de fer, de manière à faire bouillir la substance qu'il contient et qui doit assurer la constance de la température qu'on veut atteindre.

Voici maintenant le mécanisme de l'opération. Quand cette substance est en ébullition, les deux robinets R et R′ restant ouverts, on établit la communication entre le tube en U mesureur et la cloche pneumatique, où la pression n'est que de 10^{mm} à 15^{mm}. Il faut tourner le robinet de cette cloche lentement, en ayant les yeux fixés sur les niveaux de l'acide sulfurique qui varient inégalement, car la branche B se met beaucoup plus vite en équilibre de pression que la branche A, par laquelle s'écoule tout l'air de l'appareil, et un brusque changement de pression projette l'acide sulfurique dans un sens ou dans l'autre.

Le vide ainsi rapidement fait, on note les indications du manomètre; puis, pour éprouver si la température ne varie plus, on ferme le robinet R, de telle sorte que

le réservoir et la première branche du mesureur ne communiquent plus avec la cloche : l'égalité des niveaux de l'acide sulfurique dans les deux branches doit se maintenir. Quand il en est ainsi, ou lorsque les variations sont presque insensibles, on note les niveaux dans les deux branches et, faisant disparaître la saillie où la matière est retenue, on la laisse tomber dans le réservoir. Après une demi-minute d'attente, l'acide sulfurique baisse brusquement dans la branche A et monte dans la branche B, puis il se fait un temps d'arrêt, facile à saisir, durant lequel la différence de niveaux est maxima; on note alors les niveaux, ainsi que la température de l'eau de l'éprouvette, et l'on a ainsi tous les éléments du calcul.

En effet, la différence du premier et du second niveau dans la branche A fait connaître le volume gazeux déplacé v'; ce volume est à la pression h', somme de la pression h de la cloche à vide et de la pression occasionnée par la différence des niveaux de l'acide sulfurique dans les deux branches, laquelle est $h' - h$.

Écrivons que la densité de vapeur est le rapport du poids P de la substance au poids du volume d'air déplacé v :

$$(\text{I}) \qquad D = \frac{P}{1{,}293 \times \frac{v}{1+\alpha t}\,\frac{h}{760}} = \frac{P \times 760(1+\alpha t)}{1{,}293 \times vh}.$$

Le volume d'air mesuré n'est pas v, mais v'; car il a été mesuré à la pression h' supérieure à la pression initiale h. On le ramène à celle-ci au moyen du calcul suivant.

Soit V le volume de l'appareil jusqu'au niveau initial de l'acide sulfurique dans la branche A; le dégagement gazeux s'étant effectué, on a [1]

$$(V+v)h = (V+v')h',$$

---

(1) Cette équation n'est rigoureusement exacte qu'au cas où toutes les

d'où

$$(\text{II}) \qquad vh = V(h' - h) + v'h'.$$

Telle est l'expression dont on portera la valeur dans la formule (I).

Voici quelques remarques sur ces formules.

Le coefficient relatif à la tension de la vapeur d'eau qui figure dans la formule de l'appareil de Meyer disparaît ici par suite du choix de l'acide sulfurique comme liquide manométrique. Ce même choix permet d'évaluer la pression $h' - h$ avec une exactitude relativement très grande.

A mesure qu'on réduit la pression, h' diminue en valeur absolue et le terme $v'h'$ s'efface de plus en plus, tandis que $V(h' - h)$ a toujours à peu près la même valeur, quand on choisit des poids convenables de substance. Cette méthode garde donc sa sensibilité aux plus faibles pressions.

Avant de se servir d'un appareil, il est nécessaire de déterminer ses deux constantes, à savoir la capacité des divisions du mesureur et le volume V qui comprend le réser-

---

parties de la masse gazeuse seront ramenées à la même température.

Partageons le volume $V + v$ en parties ayant dans toute leur étendue une température uniforme et divisons par le binôme de dilatation.

La somme des quotients pourra s'exprimer par $\frac{V + v}{k}$, k étant une constante, car le régime de température est établi au moment de l'opération.

Les mêmes considérations permettent d'écrire $\frac{V + v'}{k'}$.

On a

$$\frac{V + v}{k} h = \frac{V + v'}{k'} h'.$$

Mais, comme le régime de température n'est pas sensiblement troublé par le déplacement gazeux, que chaque partie garde sa température, v et v', et h et h' étant du reste très voisins, on a

$$k = k'$$

à un degré d'approximation suffisant, justifié, comme on le verra, par l'expérience.

voir, sa tige, le tube de raccord et la branche A jusqu'au zéro de la graduation.

La capacité des divisions est donnée par un simple jaugeage au mercure. On pourrait aussi évaluer V par ce moyen, mais, une fois la capacité des divisions connues, cela n'est pas nécessaire.

On ferme l'appareil comme pour prendre une densité de vapeur, on verse du mercure dans le mesureur, dont les deux branches restent ouvertes à l'air libre pour que l'égalité de niveau s'établisse. On lit au moyen d'un viseur les divisions en face desquelles affleurent les ménisques. Soit V le volume de l'appareil jusqu'au niveau du mercure dans la branche A; on ferme le robinet R : il est alors possible d'élever la pression dans l'enceinte V; on verse pour cela du mercure dans la branche B, qui est restée ouverte. Le niveau s'élève, mais inégalement dans les deux branches : l'élévation dans la branche A mesure le volume v dont V a été comprimé et la différence des niveaux marque l'augmentation de pression.

Donc

$$VH = (V - v)(H - h),$$

H étant la pression atmosphérique et h la différence des niveaux, d'où

$$V = v\frac{H + h}{h}.$$

On peut continuer à ajouter du mercure et à faire les lectures de façon à calculer plusieurs valeurs de V qui toutes doivent être assez concordantes entre elles, et dont on prend la moyenne.

Pour notre appareil, qui avait été construit avec soin par M. Alvergniat, huit déterminations, concordantes à moins d'un centième de centimètre cube, ont donné pour la capacité de dix divisions ($0^m,01$ de longueur) : $1^{cc},09$.

Ce nombre adopté, nous avons fait un assez grand nombre de déterminations du volume total V, en partant de niveaux différents; nous les avons toutes rapportées au zéro de la branche A.

Moyenne de 6 de ces déterminations...........	$100^{cc},56$
» de 11 »	$100^{cc},87$

Elles ont été faites, il est vrai, avec l'appareil froid, tandis que, dans la formule (II), V représente le volume de l'appareil chauffé; le jaugeage aurait pu être fait avec cette condition, mais, à tout prendre, c'était là une précaution inutile, car, en supposant le réservoir porté à 300°, sa dilatation n'aurait pas excédé un demi-centimètre cube, ce qui correspond à une erreur dans les calculs plus faible que la limite de précision de la méthode.

Avant d'être employée à des épreuves définitives, celle-ci a dû subir un contrôle. C'est dans ce dessein qu'on a pris la densité de vapeur du diphényle et du dibenzyle, corps stables, dont le poids moléculaire assez élevé se rapproche suffisamment de celui des hexachlorures de benzine. Ces opérations ont été faites à la température d'ébullition de la naphtaline sublimée qui, d'après M. Crafts, demeure bien constante à 218°.

Voici les résultats :

		Densité	
	Ébullition.	théorique.	expérimentale.
Diphényle..........	240°	6,1	6,01
Dibenzyle...........	285	6,30	6,69

La densité de vapeur de l'hexachlorure de benzine ordinaire a été prise également à la température d'ébullition de la naphtaline, mais celle-ci s'est trouvée insuffisante pour le β-hexachlorure qui, dans cette circonstance, ne donne pas de dégagement gazeux. Nous avons dû recourir la température d'ébullition du benzoate d'amyle, fixée

à 261°, d'après les déterminations de M. Troost ([1]), et qui demeure bien constante.

Voici, dans leur détail, les données expérimentales et les calculs de deux opérations.

Formules :

(I) $$D = \frac{P \times 76(1 + \alpha t)}{1,293 \times vh},$$

(II) $$vh = V(h' - h) + v'h'.$$

Première opération. — *Densité de vapeur de l'α-hexachlorure de benzine fondant à 157°.*

Données expérimentales : poids de la substance

$$P = 0,021^{gr}.$$

Lecture du mesureur ([2]).

	Branche A.	Branche B.
	mm	mm
Positions initiales...........	37	− 37
» finales.............	78	+ 4

$V = 104^{cc},94$, $h = 16^{mm}$ (en mercure), $t = 16°$.

Calculs : $h' - h = 11^{mm},12$ (en mercure) ; $h' = 27^{mm},12$.

$$V(h' - h) = 116^{cc},76$$
$$v'h' = 12,12$$
$$vh = 128,88$$

d'où

$D = 10,139$. Densité théorique $= 10,03$.

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXIX, p. 353 ; 1879.

([2]) Les chiffres de la graduation lus au-dessus des zéros sont indiqués comme positifs, ceux lus au-dessous comme négatifs.

DEUXIÈME OPÉRATION. — *Densité de vapeur du β-hexachlorure fondant et se volatilisant vers* 310°.

Poids de la substance, $P = 0,0205^{gr}$;

$$t = 18°, \qquad V = 105^{cc},24;$$

$$\begin{aligned} h &= 22,5^{mm} \text{ en mercure} \\ h' - h &= 11,53 \quad » \\ \hline h' &= 34,03 \quad » \end{aligned}$$

$$vh = V(h' - h) + v'h' = 121^{cc},39 + 15^{cc},76 = 137^{cc},15.$$

$$D = 9,36.$$

Autre opération faite avec $0^{gr},0177$ de la même substance :

$$D = 9,207.$$

Il se dégage un peu d'acide chlorhydrique dans ces opérations, ce qui explique pourquoi les valeurs trouvées sont inférieures à la valeur théorique, 10,03. La décomposition est très faible; s'il en était autrement, les valeurs trouvées ne seraient pas aussi concordantes entre elles et l'on ne reverrait pas la matière sublimée dans la tige du réservoir sous forme de cristaux octaédriques parfaitement blancs, mais alors sous forme de benzine trichlorée liquide. La critique de M. Schüppaus n'est donc pas justifiée, quand il semble croire que nous avons pu commettre, dans ce genre de détermination, une erreur du simple au double (9,4 au lieu de 20,06). On aurait pu également nous reprocher d'employer des poids de matière trop faibles; nous ferons remarquer à ce sujet qu'avec les balances en usage dans les laboratoires on peut facilement déterminer les poids de telles quantités de matière à moins d'un quart de milligramme, c'est-à-dire à moins d'un centième de leur valeur : ce degré de précision est suffisant pour l'opération dont il s'agit.

Les résultats ci-dessus permettent de trancher la question posée précédemment, à savoir, si le chlorure de benzine que nous avons découvert et qui se présente en cristaux appartenant au système cubique est un isomère ou un polymère de celui anciennement connu; c'est réellement un isomère et, par là, est justifié le nom de β-hexachlorure de benzine que nous lui avons donné.

Détermination des tensions maxima. — La méthode précédente est encore susceptible de donner les tensions de vapeur maxima des corps aux températures fixes où l'on opère.

En effet, quand on introduit dans l'appareil une trop forte quantité de matière, le dégagement gazeux s'effectue, mais il s'arrête avant que la volatilisation soit complète, et les niveaux de l'acide sulfurique se fixent. On a donc la tension maxima correspondant à la température du réservoir.

L'appareil donne la mesure de cette tension, qui est égale à h'.

Deux déterminations faites avec des poids différents, mais trop considérables, d'α-hexachlorure, ont donné à la température d'ébullition de la naphtaline les chiffres que nous avons déjà relatés :

	h'.
La première, faite sur 49^{mgr} de matière, a donné.	35,1 (mercure)
La seconde, faite sur $33^{mgr},4$ » .	34,5 (»)

Les pressions ainsi mesurées ne diffèrent que d'un demi-millimètre de mercure; on ne peut exiger une plus grande précision d'un appareil où la tension de la cloche est donnée par un manomètre ordinaire.

Plusieurs déterminations de ce genre, à des températures différentes, mais bien fixes, permettraient de construire la courbe des tensions maxima propres à une sub-



stance et, par suite, d'en déterminer théoriquement la température d'ébullition.

Remarque. — Le cas d'isomérie que nous venons de faire connaître n'est pas unique parmi les *produits d'addition* appartenant à la série aromatique. Laurent [1] a décrit plusieurs variétés isomériques de chlorures et de chlorobromures de naphtaline.

L'α et le β-tétrachlorure de naphtaline, en particulier, ont entre eux des différences nettement caractéristiques.

Quand on considère attentivement ces faits, on ne peut s'empêcher de croire que le phénomène d'isomérie n'est pas spécial aux dérivés substitués de la série aromatique, mais qu'il est aussi commun aux produits d'addition de cette même série.

CHAPITRE II.

ÉTUDE SUR L'HEXACHLORURE DE BENZINE ORDINAIRE.

Quand on fait réagir le chlore sur la benzine du commerce, dite *cristallisable*, dans les conditions que nous avons exposées au commencement du Chapitre précédent, on obtient de l'hexachlorure mélangé de diverses impuretés liquides et solides.

Parmi les impuretés liquides, se trouvent la benzine monochlorée et la benzine trichlorée; il est facile de les séparer par expression. Il existe également des traces de chlorophénol donnant au produit une odeur pénétrante particulière qui, sans être très forte, s'attache au corps et aux vêtements avec une ténacité très grande. Elle dénote dans la benzine la présence de faibles quantités de phénol que tout autre moyen serait insuffisant à manifester. On réussit à débarrasser définitivement par la sublimation l'hexachlorure de ces impuretés.

---

(1) Voir au *Traité de Chimie organique* de Gerhardt, t. III, p. 417.



Il est plus difficile d'en séparer les benzines tétrachlorée et pentachlorée, toutes deux solides à la température ordinaire. Quand l'action solaire a été un peu vive et le courant de chlore abondant, elles se trouvent en quantité notable dans le produit de la réaction. On le reconnaît aisément dans la sublimation : les faces des cristaux d'hexachlorure, nettes et brillantes par elles-mêmes, se recouvrent, au cours de cette opération, de petits mamelons formés d'une matière plastique à demi fondue. Si l'on en détache une certaine quantité pour en prendre le point de fusion, on constate qu'il est variable, mais qu'il ne dépasse jamais 125°; or le point de fusion de la benzine tétrachlorée est situé à 137°, celui de la pentachlorée à 74°; on peut donc dire que cette matière est un mélange de ces deux composés, assertion confirmée tant par l'analyse directe que par les propriétés de ce mélange.

Il est facile d'obtenir les benzines chlorées à l'état de pureté, car, grâce à leur stabilité, on peut les distiller; mais il n'en est pas ainsi quand il s'agit d'isoler l'hexachlorure, qui se dissout dans les mêmes dissolvants que ses congénères, et qui se détruit dans la distillation. La sublimation est une excellente méthode pour éliminer des traces de benzines chlorées; elle n'est plus pratique sitôt que leur proportion augmente. Elle suivra donc toujours, pour les compléter, les procédés plus expéditifs qui vont être décrits.

Ils sont au nombre de trois et reposent soit sur la distillation préalable des benzines chlorées, soit sur la transformation de celles-ci en sulfoconjugués ou en dérivés nitrés.

Première méthode. — *Distillation préalable des benzines chlorées.* — Ces composés, possédant la tension la plus considérable dans le mélange, distillent les premiers, mais à une température où l'hexachlorure commence

déjà à se décomposer; il est donc nécessaire, si l'on ne veut pas perdre la majeure partie du produit, de pratiquer cette opération le plus rapidement possible. Pour cela, on place la matière solide dans une cornue tubulée, munie d'un thermomètre, et l'on chauffe celle-ci dans une marmite en fonte, où elle repose sur une couche de sable. On fond ainsi son contenu, et l'on élève la température, en ayant soin de remplir la marmite avec du sable déjà chauffé à 250° environ, de manière à empêcher la matière de se condenser dans les parties supérieures de la cornue, qui, par suite de la faible capacité calorifique des composés organiques, demeurent trop froides. Sans cette précaution, rien n'arrive au récipient, et les vapeurs refluent dans la cornue en se décomposant.

On distille ainsi jusqu'à ce que le thermomètre marque 260°; puis on arrête brusquement l'opération en retirant la cornue du sable chaud qui la recouvre. Il a passé dans le récipient de la benzine trichlorée liquide et de la benzine tétrachlorée, partie dissoute dans le liquide, partie cristallisée en aiguilles blanches. Le contenu de la cornue a noirci; on le verse dans une capsule lorsqu'il est encore liquide. Il se prend en masse par le refroidissement; on peut alors le dissoudre dans la benzine et filtrer la dissolution chaude, après y avoir ajouté du noir animal. L'hexachlorure cristallise, tandis que la majeure partie de la benzine trichlorée, qui provient de sa décomposition et qui n'a pas passé dans le récipient, reste en dissolution. On fait recristalliser plusieurs fois, et l'on achève la purification par une sublimation, qui donne de beaux cristaux transparents n'ayant plus leurs faces ternies par des dépôts de matière étrangère.

Le principal inconvénient de cette méthode est de détruire une grande quantité de la substance qu'on veut isoler; en revanche, c'est la plus prompte.

Deuxième méthode. — *Transformation des benzines*

chlorées en dérivés sulfoconjugués. — L'acide sulfurique n'attaque pas notablement l'hexachlorure à une température inférieure à 170°, tandis qu'il dissout les benzines chlorées, en les transformant en sulfoconjugués faciles à séparer par décantation et par lavage. Il dissout, en outre, une matière qui colore en jaune l'hexachlorure et la benzine trichlorée, et l'on obtient ainsi un solide bien blanc et un liquide incolore. Quand on maintient longtemps une température élevée, on observe le dégagement de petites bulles d'acide sulfureux et d'acide carbonique.

TROISIÈME MÉTHODE. — *Transformation des benzines chlorées en dérivés nitrés.* — L'hexachlorure résiste à l'action de l'acide nitrique fumant, tandis que les benzines chlorées sont attaquées à chaud par ce même acide. A la température de 100°, il se manifeste un dégagement gazeux; toutefois, l'attaque est lente et peut être activée par l'addition d'acide sulfurique. Le dérivé nitré qui prend naissance, fondant à 90°, reste liquide à mesure qu'il se forme, car la température peut s'élever jusqu'à 123°, point d'ébullition de l'acide nitrique fumant; il reste même surfondu bien au-dessous de son point de fusion. L'hexachlorure, dans les mêmes circonstances, demeure solide; il est donc facile de décanter le liquide et de séparer ainsi ces deux corps.

Cette méthode est longue; la transformation n'est terminée que par une digestion à chaud de la matière, prolongée pendant plusieurs jours; il faut en outre de grandes quantités d'acide nitrique, ce qui la rend pénible; mais elle est la plus exacte, car elle permet de séparer l'hexachlorure d'une benzine chlorée qui n'en contient que de faibles proportions; cela est impossible avec les autres méthodes.

Vohl [1] a trouvé que l'hexachlorure est attaqué par

[1] VOHL, *Zeitschrift für Chemie*, t. II, p. 122; 1866.

l'acide nitrique et donne des cristaux en aiguilles ou en tables. Heys ([1]) contredit cette assertion et prétend, de son côté, que l'ébullition même avec un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique laisse ce corps inattaqué. L'observation de Vohl pourrait s'expliquer facilement en supposant, ce qui est fort vraisemblable, que ses produits contenaient de la benzine tétrachlorée.

Ainsi purifié, l'hexachlorure se sublime en beaux cristaux à faces transparentes qui ne sont plus ternies par des dépôts de matières étrangères. Ceux-ci se groupent souvent de manière à former un parallélépipède creux ouvert à sa partie supérieure. Ils fondent, comme l'a indiqué M. Berthelot, à 157°, et leur densité est 1,87, à la température de 20°.

Le chlore a été dosé dans cette matière par le procédé de Carius. L'attaque par l'acide azotique fumant et le nitrate d'argent ne commence qu'à 180°, ce qui justifie bien la remarque de Heys. On maintient la température de 180° pendant deux heures; on laisse refroidir, puis on dégage la pression des tubes. On recommence cette opération, après avoir chauffé pendant deux heures encore, de 215° à 220°. La transformation est alors terminée, car on n'observe plus de pression dans les tubes, même après qu'on a élevé la température à 240°. Voici les résultats de ce dosage :

Matière..........	gr 0,305
Ag Cl............	0,905

		En centièmes.	Théorie.
Cl............	0,224	73,36	73,19

Si ce corps résiste à l'attaque des acides minéraux les plus énergiques, il ne se comporte pas de la même façon vis-à-vis des alcalis; il se décompose sous l'influence

([1]) Zach. Heys, *ibid.*, t. VII, p. 293; 1871.

même des plus faibles, toutes les fois qu'un chlorure minéral peut prendre naissance.

Ce fait avait été reconnu avec la potasse alcoolique. Mitscherlich lui-même avait constaté ce dédoublement, en chauffant l'hexachlorure avec la baryte; mais on pouvait se demander s'il se ferait dans le même sens avec l'ammoniaque, alcali qui, vis-à-vis des substances organiques, se comporte en général d'une manière spéciale.

On ne peut opérer en vase ouvert avec l'ammoniaque alcoolique, car l'ébullition qu'on est obligé de maintenir éliminerait entièrement l'alcali avant qu'il ait réagi; dans des tubes scellés, au contraire, on obtient une réaction très rapide et complète, en chauffant l'hexachlorure avec une solution saturée d'ammoniaque dans l'alcool ordinaire. Il se sépare de la sorte du chlorhydrate d'ammoniaque cristallisé, parfaitement blanc, et, après la distillation de l'alcool, un liquide huileux, limpide et légèrement jaune : c'est de la benzine trichlorée.

Nous nous contenterons de rappeler ici, sans insister davantage, l'action du cyanure de potassium, que nous avons décrite au Chapitre précédent.

On pouvait se demander si les alcalis faibles, en présence de l'eau, agissent de la même façon que les bases énergiques dissoutes dans l'alcool. Ayant remarqué que le verre de certains tubes, où nous avions chauffé l'hexachlorure avec de l'eau, avait été attaqué assez notablement et que l'eau franchement chlorhydrique tenait en dissolution de la silice précipitable par neutralisation, nous avons eu la pensée d'ajouter dans les tubes du silicate de potassium et de chauffer à 200°.

Après trois heures, nous avons constaté que les tubes contenaient un abondant dépôt de silice et de la benzine trichlorée. Ainsi les silicates alcalins en solution aqueuse agissent comme les alcalis en solution alcoolique.

L'hydrate de magnésium, employé dans les mêmes con-

ditions, agit beaucoup plus lentement et beaucoup plus faiblement; son action est comparable à celle de l'eau pure.

Un certain nombre de matières organiques sont modifiées par l'hexachlorure de benzine. Nous avons étudié particulièrement, à ce point de vue, l'alcool et l'aniline.

L'alcool, même en présence d'une grande quantité d'eau, subit son action à partir de 200°. En effet, des tubes contenant 1^{cc} environ d'alcool ordinaire, 50^{cc} d'eau et $1^{gr},5$ d'hexachlorure, chauffé à 215° pendant une dizaine d'heures, ont manifesté, après leur refroidissement, une pression intérieure produite par du chlorure d'éthyle, tandis que d'autres tubes chauffés en même temps, mais sans alcool, n'en ont manifesté aucune.

Une autre série d'expériences a été faite avec des tubes contenant 3^{gr} d'hexachlorure et 10^{cc} d'alcool à 95 pour 100; à la température de 205°, il n'y a eu qu'une faible production de chlorure d'éthyle; à 235°, la pression à l'ouverture des tubes était beaucoup plus forte. Ceux-ci ont été chauffés jusqu'à 300°.

Leur contenu, distillé d'abord au bain-marie, a donné un liquide composé en grande partie d'éther ordinaire et d'alcool. L'éther et le chlorure d'éthyle prennent évidemment naissance par l'action sur l'alcool de l'acide chlorhydrique mis en liberté.

La portion qui n'a pas distillé au bain-marie laisse déposer des cristaux fondant à 150°. Ce sont des cristaux d'hexachlorure impur, ainsi que nous nous en sommes assuré en les décomposant par la potasse alcoolique et en les transformant en un dérivé mononitré fusible à 57°.

Il se forme, en petite quantité, dans cette réaction, des composés qui répandent une odeur aromatique particulière, rappelant un peu celle de l'acide benzoïque et de certaines essences végétales; cette odeur est due peut-être à des éthers de la pyrocatéchine, substance qui prend

naissance, comme on le verra plus loin, par l'action de l'eau sur l'hexachlorure. Les rendements que nous avons obtenus sont si faibles, qu'il nous a été impossible d'en entreprendre l'étude.

Action de l'aniline. — L'aniline dissout très facilement l'hexachlorure de benzine; son pouvoir dissolvant augmente avec la température, et il est probable qu'à partir de 157°, point de fusion du solide, jusqu'à 185°, température d'ébullition de l'aniline, ces deux corps se dissolvent en toutes proportions. Mais, peu au-dessus de cette dernière température, il se manifeste un dégagement gazeux qui devient tumultueux, si l'on continue à chauffer. Le chlorure se décompose vivement, avec mise en liberté d'hydrogène, et la réaction est si énergique que le thermomètre, placé dans le mélange, s'élève presque instantanément de 190° à 300°. Si le ballon où l'on opère n'est pas suffisamment grand pour condenser les vapeurs d'aniline à son intérieur, elles prennent feu en arrivant à l'air.

Les produits engendrés sont noirs et visqueux, et, après le refroidissement, ils ne coulent pas quand on renverse le ballon. Ils se dissolvent en grande partie dans l'eau; le résidu insoluble est formé principalement d'hexachlorure non transformé. La solution laisse déposer par évaporation des cristaux de chlorhydrate d'aniline, en lames transparentes fusibles à 192°.

L'examen des produits insolubles dans l'eau nous a occupés pendant fort longtemps, sans que nous ayons pu arriver à des résultats nets.

En les dissolvant dans la benzine bouillante, nous avons recueilli un corps cristallisé en paillettes rouges à reflets miroitants, qui se déposent au bout de quelques jours. Elles se déposent aussi dans l'aniline employée comme dissolvant. Dans ce dernier cas, on les débarrasse de l'aniline en les lavant à la benzine. Ces paillettes présentent la forme d'un losange arrondi sur deux de ses angles.

Elles sont insolubles dans l'eau et dans la benzine froide, mais elles se dissolvent dans l'acide sulfurique, en se colorant en un violet foncé caractéristique; elles se dissolvent aussi dans l'acide nitrique fumant, en se colorant en jaune. L'acide nitrique et l'acide chlorhydrique aqueux ne font que les noircir sans les dissoudre. Les acides faibles n'altèrent en rien leur coloration. Les alcalis même concentrés demeurent sans action sur elles. Le brome et ses vapeurs attaquent énergiquement cette matière, en donnant lieu à un dégagement gazeux. Le produit qui en résulte n'est que partiellement soluble dans l'eau, et la partie soluble est probablement constituée par du bromhydrate d'aniline. L'iode ne l'attaque pas à froid; mais, quand on chauffe, il se déclare une réaction analogue à celle du brome, et il se forme un produit noir.

Cette matière fond en noircissant, et elle se décompose en une substance rouge et en une autre cristallisée en aiguilles.

Le peu d'abondance de ce produit nous a empêché de poursuivre plus loin son étude, pour laquelle il aurait fallu trouver son mode de préparation régulier.

L'hexachlorure réagit aussi sur les différentes toluidines, en donnant naissance à de très beaux chlorhydrates, et à des produits goudronneux analogues à ceux que fournit l'aniline.

Action de l'eau sur l'hexachlorure de benzine à la température de 200°. — On a cherché, à plusieurs reprises, à faire réagir l'eau sur l'hexachlorure, en recourant à une température relativement élevée.

M. Grimaux [1], à la fin d'un travail publié en 1873 sur le tétrachlorure de naphtaline, indique que l'analogie existant entre ce corps et l'hexachlorure de benzine l'engage à étudier l'action de l'eau, vers 200°, sur ce dernier.

---

[1] GRIMAUX, *Bulletin de la Société chimique*, t. XVIII, p. 212; 1872.

Ayant découvert que le tétrachlorure donne par saponification un glycol, qu'il a nommé le *glycol naphthydrénique*, corps remarquable qui, suivant les réactifs, se décompose soit en naphtol proprement dit, soit en naphtol chloré, il pensait observer, avec l'hexachlorure, des faits du même ordre.

Récemment, deux chimistes américains, MM. Leeds et Everhardt [1], ont repris, mais sans succès, ce travail abandonné par M. Grimaux : ils n'ont obtenu que des produits goudronneux.

En réalité, il se forme dans cette réaction deux sortes de produits ; les uns sont solubles dans l'eau, les autres ne le sont pas, ou le sont peu, et se trouvent ainsi séparés des premiers. Ceux-ci sont des phénols diatomiques, en particulier de la pyrocatéchine ; ceux-là des chlorophénols, parmi lesquels le phénol dichloré domine ; il y a aussi de la benzine trichlorée.

Exposons d'abord la manière dont les opérations ont été faites.

Les premiers tubes scellés qui ont été chauffés contenaient, pour 2^{gr} d'hexachlorure, 20^{cc} à 25^{cc} d'eau ; mais, dans ceux-ci, la transformation ne paraissait jamais complète, alors même que l'on prolongeait la durée de la chauffe et qu'on élevait la température de 200° à 220°. On a donc été conduit ainsi à augmenter successivement la quantité d'eau et à diminuer la proportion de matière organique ; on est arrivé de la sorte à renfermer dans des tubes de verre de 100^{cc} de capacité environ 50^{cc} d'eau et $0^{gr},5$ d'hexachlorure.

Suivant qu'on les chauffe au bain horizontal ou au bain vertical, les produits de la réaction sont les mêmes, mais les apparences diffèrent. Dans le premier cas, la trans-

(1) Leeds et Everhardt, *Jahresbericht*, p. 477 ; 1880, et *Berichte*, p. 1870 ; 1880.

formation est plus rapide, la substance noircit davantage, et l'on trouve une plus grande quantité de matière charbonneuse insoluble. Dans le second, au contraire, les solutions restent plus limpides et, comme la température est généralement moindre dans le haut du tube que dans le bas, on observe, après avoir chauffé quelques heures à 200°, que de l'hexachlorure s'est sublimé dans la partie vide, et l'on remarque, à la surface de l'eau, un amas de cristaux en aiguilles très déliées et légèrement jaunes, d'un aspect différent des cristaux d'hexachlorure sublimés dans l'air. On pouvait les prendre pour des cristaux d'une substance nouvelle; pour lever les doutes, il a suffi de les sécher et d'en déterminer le point de fusion : celui-ci s'est trouvé identique au point de fusion de l'hexachlorure ordinaire.

La réaction ne devient sensible qu'à partir de 180°; elle se poursuit plus rapidement entre 190° et 200°. Au bout de quelques heures, la matière blanche commence à prendre une teinte brune qu'elle communique à l'eau. Cette teinte s'accentue de plus en plus à mesure que l'on prolonge l'action de la chaleur, et il arrive un moment où la matière organique non dissoute, au lieu de se solidifier par refroidissement, comme elle le faisait d'abord, reste sous la forme d'un liquide visqueux jaune qui s'étale quand on le fait couler le long du tube de verre. On a beau chauffer plus longtemps, on ne parvient jamais à dissoudre complètement cette substance. L'opération doit donc être alors considérée comme terminée.

Pour examiner les produits formés, on sépare d'abord ceux qui ne se sont pas dissous dans l'eau; on y parvient grâce à la propriété dont ces produits jouissent, d'être facilement entraînés par la vapeur d'eau.

On verse dans un ballon le contenu des tubes et les eaux de lavage destinées à enlever tout le liquide visqueux qui reste le long des parois, ou qui s'est accumulé

au fond des tubes; on ajoute quelques grains de ponce pour faciliter l'ébullition dans le ballon, et on le met en communication avec un réfrigérant. L'eau qui distille en premier lieu est émulsionnée et entraîne avec elle des gouttes d'un liquide huileux qui se ramasse à la partie inférieure du récipient. L'entraînement est très rapide et l'eau cesse peu à peu de s'émulsionner en distillant. On arrête alors cette opération. Après quelques heures, le contenu du récipient s'éclaircit de lui-même et le liquide huileux est entièrement rassemblé, sous une couche d'eau limpide, à la partie inférieure du récipient.

L'eau possède une réaction acide, elle rougit fortement le papier bleu de tournesol. Cela tient à deux causes : elle contient, comme on pouvait aisément le prévoir, de l'acide chlorhydrique libre; on obtient, en effet, en la traitant par le nitrate d'argent, un précipité de chlorure facile à dissoudre dans l'ammoniaque; en second lieu, elle dissout une faible quantité des chlorophénols qu'elle a entraînés, et cela suffirait pour lui donner la propriété de rougir faiblement le tournesol.

1° *Produits insolubles dans l'eau.* — Le liquide insoluble répand une odeur particulière qui, sans être très forte, s'attache au corps et aux vêtements avec une ténacité si grande, qu'elle est encore sensible longtemps après qu'on a cessé tout contact avec cette substance. C'est l'odeur des phénols chlorés.

Quand on l'agite avec une lessive de potasse, la plus grande partie de ce liquide se dissout, et la dissolution prend une coloration rose qui disparaît quand on ajoute une plus grande quantité d'alcali. Après avoir prolongé suffisamment l'agitation pour dissoudre tous les chlorophénols, on décante la solution alcaline et ceux-ci se trouvent ainsi séparés du résidu insoluble.

Une partie de ce résidu se solidifie et se prend en aiguilles cristallines, l'autre demeure liquide.

Ces aiguilles, fusibles vers 63°, sont un mélange de benzines tétrachlorée et pentachlorée, dans lequel cette dernière paraît dominer. En effet, le dosage du chlore a fourni les chiffres suivants :

Matière employée..............	0gr,114
Chlorure d'argent..................	0gr,316

d'où

Cl.....................	68,54 pour 100.

La formule

$$C^6H^2Cl^4 \text{ exige } Cl = 65,74 \text{ pour } 100,$$

et

$$C^6HCl^5 \text{ exige } Cl = 70,86 \text{ pour } 100.$$

L'acide nitrique fumant n'attaque cette matière qu'à chaud, et donne un dérivé nitré fusible vers 70°.

Quand on emploie de l'hexachlorure préalablement purifié par l'une des méthodes que nous avons exposées au commencement de ce Chapitre, on ne rencontre plus un tel produit; il ne prend donc pas naissance, comme nous avons pu le croire à un moment donné, dans la saponification de l'hexachlorure par l'eau; mais ce n'est que par des purifications minutieuses de l'hexachlorure que nous avons pu définitivement trancher cette question.

La partie demeurée insoluble dans les alcalis et liquide est de la benzine trichlorée. On a obtenu par l'acide nitrique fumant son dérivé nitré cristallisé en aiguilles jaune clair, fusibles à 57°. Le dosage du chlore a conduit aux chiffres ci-dessous :

Matière employée....................	0gr,215
Chlorure d'argent..................	0gr,500

d'où

Cl pour 100........................	58,42

La formule $C^6H^3Cl^3$ exige :

Cl pour 100 58,67

La quantité de benzine chlorée liquide ainsi obtenue est plus considérable que celle des benzines chlorées solides. Elle ne préexistait évidemment pas dans l'hexachlorure employé, car celui-ci avait été complètement débarrassé de tout liquide. Il semble donc rationnel d'admettre qu'elle a pris naissance par suite du dédoublement bien connu de l'hexachlorure en acide chlorhydrique et en benzine trichlorée, par suite de la température élevée.

Chlorophénols. — La solution décantée contient des chlorophénates de potassium. Elle ne répand plus l'odeur désagréable des chlorophénols. Pour en précipiter ces corps, il suffit de la traiter, soit par l'acide chlorhydrique, soit par l'acide carbonique. Avec ce dernier acide, il est peut-être plus facile de fractionner la précipitation ; mais il faut avoir soin d'opérer à une température assez basse, car l'acide carbonique ne déplace les chlorophénols qu'à froid : c'est le contraire qui a lieu à chaud et, à 100°, les phénols chlorés décomposent promptement les carbonates alcalins. L'acide carbonique précipite d'abord une matière solide qui fond vers 60° et qui a les propriétés du *phénol trichloré.*

La solution demeure limpide jusqu'à ce que ce corps soit entièrement précipité, elle se trouble ensuite, sous l'influence d'une émulsion qui se produit : c'est donc une substance liquide qui commence à se précipiter. On suspend momentanément le courant d'acide carbonique et l'on décante pour recueillir le corps solide. Quand le courant gazeux passe de nouveau dans la solution décantée, il en précipite des gouttelettes huileuses qui se rassemblent au fond du vase : c'est le *dichlorophénol.*

Les propriétés remarquables de ce corps permettent de le caractériser très nettement. Il est facilement attaqué par

l'acide nitrique qui le transforme, même en solution très étendue, en un dérivé nitré cristallisé en petites aiguilles jaunes fusibles à 121°. Ce dérivé est moins soluble dans l'eau que le chlorophénol, et peut servir à le déceler dans ses solutions. Il n'a pas perdu son caractère de phénol, car il donne des sels avec les bases. Il suffit de l'humecter avec une solution de potasse, pour que le sel de potassium se produise aussitôt, avec sa belle coloration rouge qui rappelle celle de l'acide chromique.

L'action de l'acide nitrique concentré ne se borne pas à produire un dérivé nitré, comme nous l'a prouvé l'étude du dichlorophénol, mais elle est plus profonde et transforme ce corps en acide oxalique. Cette transformation s'opère très facilement avec l'aide de la chaleur et l'acide oxalique se dépose en cristaux blancs pendant le refroidissement.

Enfin, pour être certain que le phénol dichloré, obtenu par l'action de l'eau sur l'hexachlorure de benzine, est bien identique avec celui dérivé du phénol, nous avons préparé directement ce phénol chloré, en faisant passer un courant de chlore dans le phénol, et nous avons isolé des produits de la réaction un liquide semblable à celui que nous venons de décrire et qui a donné, dans les mêmes conditions, les mêmes réactions.

Produits solubles dans l'eau; pyrocatéchine. — La dissolution aqueuse est fortement chargée d'acide chlorhydrique libre; mais cela n'empêche pas l'extraction de la pyrocatéchine qu'elle contient. Dans ce but, on l'agite avec du noir d'os, et on la filtre pour la décolorer en partie et la débarrasser des parcelles charbonneuses qui proviennent d'une décomposition trop avancée, puis on la soumet à des épuisements méthodiques par l'éther. Après avoir été séparée de l'eau, la solution éthérée est distillée, et abandonne comme résidu un liquide noir qu'on évapore par un courant d'air tiède, afin de rendre l'opération

plus rapide. On observe alors, tout autour de la fiole où l'on opère, de longues aiguilles blanches.

Une fois sec, le résidu est repris par la benzine qui laisse, en s'évaporant, des cristaux formés au sein d'un liquide visqueux, facile à séparer par une filtration à la trompe. La partie solide qui reste sur l'entonnoir, après avoir été comprimée avec soin, est sublimée à une température qui ne doit pas dépasser 50° ou 60°. Cette sublimation est facile à faire entre deux verres de montre. Les cristaux prismatiques qui se condensent d'abord sur le verre supérieur sont petits; mais, quand on les examine au microscope, on reconnait que leurs formes sont parfaitement nettes et régulières. Ils changent bientôt d'apparence, et se transforment en grandes et belles lamelles, perpendiculaires à la surface du verre, et qui peuvent atteindre plus d'un centimètre. Elles sont imprégnées d'un peu de produits chlorés, dont on les débarrasse en recommençant une ou deux fois cette opération.

Elles ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	gr
Matière	0,204
Acide carbonique	0,4815
Eau	0,094

d'où, en centièmes,

		Calculé pour $C^6H^6O^2$.
C	64,37	64,44
H	5,22	5,45
O	»	30,91

Cette matière a donc bien, on le voit, la composition de la pyrocatéchine; elle possède aussi les propriétés caractéristiques qui permettent de distinguer cet oxyphénol de ses isomères, la résorcine et l'hydroquinone. Elle fond à 104°. Quand on la traite par une goutte de perchlorure

de fer, elle prend sur le champ une belle coloration verte qui passe au rouge vineux par l'addition d'un alcali : potasse, soude, ammoniaque ou baryte. Elle verdit ou brunit successivement sous l'influence des alcalis seuls ou des carbonates alcalins; elle verdit encore par le permanganate de potasse, elle jaunit par l'acide nitrique, enfin elle réduit les sels d'argent.

Le liquide visqueux, séparé par filtration à la trompe, donne la réaction du chlore à la perle d'oxyde de cuivre; il retient encore de la pyrocatéchine en dissolution et semble être du phénol chloré, légèrement soluble dans l'eau et qui a passé dans la solution éthérée.

Dans les nombreuses opérations que nous avons effectuées, nous n'avons pas observé la formation du pyrogallol que nous avions compté obtenir d'abord. Il n'est pas probable qu'il s'en produise dans cette réaction, car il aurait été facile de constater sa présence et même de le séparer par une sublimation ménagée. Il n'aurait pas du reste été détruit dans les conditions des expériences précédentes, car, quand on le chauffe avec de l'eau à 200°, pendant plusieurs heures, il ne se décompose pas et l'on peut le régénérer, comme la pyrocatéchine, en épuisant par l'éther sa solution aqueuse, et enfin le sublimer en lamelles qui fondent exactement à 131°, comme avant l'opération.

Remarque. — Les résultats précédents montrent bien clairement que l'action de l'eau sur l'hexachlorure est une action oxydante; mais, comme le chlore n'est éliminé qu'à l'état d'acide chlorhydrique, il est nécessaire que la production du phénol dichloré soit corrélative de la décomposition de 2^{mol} d'eau, celle de la pyrocatéchine de la décomposition de 3^{mol}. Dans ces deux cas, de l'oxygène a dû être mis en liberté, et cependant il disparaît, car il n'y a pas de pression dans les tubes scellés. Nous ferons remarquer, à ce propos, que nous avons constamment trouvé dans ceux-ci une matière brune, charbonneuse, qui ne peut être

étudiée comme un composé défini, mais dont la production ne peut s'expliquer que par une oxydation.

CHAPITRE III.

ÉTUDE SUR L'HEXABROMURE DE BENZINE.

Les travaux qui ont été faits jusqu'ici sur l'hexabromure de benzine nous en ont laissé une connaissance très sommaire.

Mitscherlich, vers 1837, a constaté que si l'on porte au soleil un ballon contenant de la benzine et du brome, il s'en dégage d'abondantes fumées acides, et il se forme à l'intérieur une poudre blanche. Sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse à l'ébullition, cette poudre se transforme en une huile qui constitue la benzine tribromée. D'après Laurent, cette huile cristallise par l'évaporation de sa solution éthérée en aiguilles lamellaires.

Après l'étude qui vient d'être faite des hexachlorures, il était naturel de compléter ces notions, de rechercher les propriétés physiques de l'hexabromure de voir s'il n'existe pas sous deux formes isomères, et auquel des hexachlorures il correspond.

Préparation de l'hexabromure de benzine. — On peut obtenir l'hexabromure *à froid,* en versant du brome dans un ballon spacieux contenant déjà une petite quantité de benzine. La réaction se déclare aussitôt que les rayons solaires atteignent le ballon, et il se dégage des fumées d'acide bromhydrique en abondance, entraînant avec elles une partie des produits organiques formés. La production d'acide bromhydrique indique que l'hexabromure n'est pas seul à prendre naissance, mais qu'il se forme aussi des dérivés de simple substitution : des benzines bromées.

Sur les parois du ballon, il se dépose des cristaux; la réaction toutefois s'y ralentit bientôt, parce que les vapeurs

épaisses qui le remplissent empêchent l'accès des rayons lumineux à l'intérieur. Il faut agiter souvent pour renouveler les surfaces et faciliter cet accès; néanmoins, on n'arrive pas, même au bout d'un temps très long, à faire absorber tout le brome par un excès de benzine.

Il vaut mieux employer le procédé suivant, qui a servi du reste à préparer les chlorures de benzine, et au moyen duquel on a l'avantage de recueillir tous les produits de la réaction.

Ce procédé consiste à faire tomber goutte à goutte du brome dans une cornue tubulée, contenant de la benzine en ébullition, et placée de manière à recevoir continuellement les rayons du soleil. Des récipients de verre reliés à la cornue et redressés condensent et font refluer les vapeurs. L'acide bromhydrique qui s'en échappe est recueilli dans une lessive alcaline étendue.

Dans une des opérations les plus avantageuses que j'aie faites, j'ai employé 550gr de brome pour 250gr de benzine, versée en plusieurs portions, et j'ai maintenu l'ébullition pendant quatre heures environ. L'appareil était encore plein de vapeur de brome, mais il se dégageait une telle quantité d'acide bromhydrique que la lessive alcaline suffisait à peine à le retenir entièrement. Cela pouvait tenir à deux causes : il se produisait des composés de substitution par l'action du brome sur la benzine non attaquée, ou l'hexabromure lui-même se décomposait sous l'influence de la chaleur dégagée dans la réaction. L'hexabromure est en effet le moins stable des composés formés, et quand la lumière est vive, le dégagement de chaleur est très énergique. Au double point de vue de la purification du produit et du rendement, il était préférable de suspendre l'opération.

Pendant le refroidissement, les parois de la cornue se tapissant de cristaux et la plus grande partie de l'hexabromure se solidifie dans la panse au sein d'un liquide rou-

geâtre. On décante ce liquide, on lave, avec une lessive alcaline, la masse cristalline extraite de la cornue; on la comprime ensuite et on la sèche. Quand l'humidité est complètement enlevée, il reste une poudre (¹) encore jaune que l'on sublime. Cette opération, plus délicate qu'avec l'hexachlorure, s'effectue avec facilité, quand on a atteint par tâtonnements la température convenable.

Il faut avoir soin de rejeter les premiers produits qui se condensent à l'état liquide ou sans prendre une forme cristalline bien déterminée, car ils sont presque exclusivement composés de benzine tribromée. On ne recueille que les produits parfaitement blancs, ayant l'aspect de flocons cristallins ou de lamelles aiguës, puis on les dissout dans un mélange de benzine et d'alcool bouillant, qu'on laisse refroidir aussi lentement que possible. L'hexabromure, beaucoup moins soluble à froid qu'à chaud, se dépose, du jour au lendemain, en beaux cristaux. On doit alors retirer ceux-ci du dissolvant dans lequel ils ont pris naissance, sans quoi les variations de température qu'ils éprouvent produisent des dépôts successifs, qui altèrent la transparence des faces et favorisent le développement de taches de stries dont il sera question plus loin.

On peut obtenir de jolis cristaux sans recourir préalablement à la sublimation. Il suffit de dissoudre à l'ébullition le produit de la préparation dans la benzine, ou, peut-être mieux, dans les huiles de goudron de houille, distillant de 130°-140°, d'ajouter du noir animal et de filtrer la solution chaude. Celle-ci laisse bientôt déposer des cristaux, parmi lesquels on distingue des prismes et des aiguilles. Quand le dépôt est terminé, on décante le liquide, puis on agite avec une nouvelle quantité de benzine froide, de

---

(¹) L'opération que je décris a fourni 85gr de cette poudre; une opération à froid faite avec 180gr de brome et 40gr de benzine ne m'a rendu que 15gr d'hexabromure.

manière à dissoudre les cristaux en aiguilles, on rejette ensuite cette benzine et l'on traite le résidu à l'ébullition par une nouvelle quantité de dissolvant, ainsi qu'il vient d'être dit. Deux ou trois traitements successifs donnent des prismes transparents, à facettes parfaitement nettes; néanmoins ils ne constituent pas une matière pure, car ils fondent à 10° plus bas que ceux qui proviennent de la sublimation; et quand ils sont en fusion, on remarque que le liquide est brun et trouble, tandis que dans l'autre cas il reste incolore et transparent.

Ce sont aussi ces derniers que l'on a choisis pour y doser le brome; on a obtenu les résultats suivants, dans lesquels il est tenu compte du chlore contenu dans la chaux employée à faire ce dosage :

Matière	$0^{gr},435$
Bromure d'argent...	$0^{gr},876$

	Expérience.	Théorie.
Br(0,3728)	85,70	86,02

Ces cristaux ont une densité supérieure à 2,5 et fondent, sans se décomposer, à 212°; ceux qui ont été recristallisés, sans avoir été sublimés, fondent à 202° ou 203° et la matière brunit légèrement au moment de la fusion. Il y a donc une différence notable dans le degré de pureté de ces cristaux.

Ce sont des prismes rhomboïdaux obliques, qui présentent les faces p, g^1, e^1, $a^{\frac{1}{m}}$; la face h^1 qu'on rencontre dans l'hexachlorure est remplacée ici par une paire de faces m (¹).

(¹) Je dois ces mesures à l'extrême obligeance de M. Des Cloizeaux; je suis heureux de lui en exprimer ici mes remerciements.

	Observé.	Calculé
	° ′	° ′
$g^1 m$	133.37	»
mm..................	93.24	92,46
mm sur g^1	87.10	87,14
pc..................	153.57	»
eg^1..................	115.50	116,3
pa..................	122.25	»
pap..................	59.27	57,35
pm..................	104.52	»

$$\text{Angles des axes } ZX = 69^\circ 14',$$
$$a : b : c = 1,0191 : 1 : 0,523,$$
$$\text{face } a^{\frac{1}{m}} = a^{\frac{1}{8}}.$$

Les faces les plus développées sont les faces g^1, mais on remarque sur celles-ci deux faisceaux de stries partant du centre et divergeant de chaque côté en formant deux taches blanches; les faces e^1 sont peu développées, mais brillantes.

La bissectrice obtuse est positive ou peu oblique à la base

$$2H_0 = 126^\circ \text{ pour le rouge.}$$

Dispersion très forte $\rho < \nu$, dispersion inclinée très prononcée.

M. Bodewig (¹), qui a mesuré les cristaux d'α-hexachlorure, a observé les faces p, g^1, e^1, $a^{\frac{1}{m}}$ et h^1, au lieu du biseau m de l'hexabromure, et a donné les chiffres suivants :

	° ′
$h^1 p$	111.14
$e^1 g^1$	115.28
$pa^{\frac{1}{m}}$..............	122.54

d'où

$$ZX = 68^\circ 46',$$
$$a : b : c = 0,508\,(^2) : 1 : 0,527.$$

(¹) Bodewig, *Groth's Zeitschrift*, t. III, p. 318.

(²) L'auteur, dans ces calculs, a choisi ½ pour caractéristique de la face

Ces chiffres, comparés aux précédents, établissent bien l'isomorphisme et, par suite, l'identité de constitution chimique de l'hexabromure et de l'α-hexachlorure de benzine.

Ce fait est aussi confirmé par l'étude des propriétés chimiques.

Comme l'hexachlorure, il présente un caractère particulier de résistance à l'attaque des acides minéraux les plus énergiques. Il n'est attaqué ni par l'acide nitrique ordinaire, ni par l'acide fumant, ni par l'acide sulfurique, ni par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique.

Action de la potasse alcoolique sur l'hexabromure de benzine. — Une solution alcoolique de potasse à l'ébullition décompose l'hexabromure, en donnant naissance à du bromure de potassium et à de la benzine tribromée. Ce fait, analogue à celui que l'on constate avec l'hexachlorure, a été établi par Mitscherlich et par Laurent. La benzine tribromée, que l'on obtient dans cette opération, est une huile jaune. En dissolvant cette huile dans l'éther, Laurent a vu se former des aiguilles lamellaires, qui se volatilisent à la température ordinaire, mais dont il n'a pas indiqué le point de fusion. D'autre part, la benzine tribromée, que l'on considère comme identique avec celle-ci, peut se préparer par voie indirecte, en partant des trois benzines bibromées isomères. Pour cela, on transforme celles-ci en leur dérivé mononitré, et, au moyen des méthodes de Griess, on substitue le brome au groupe nitrogène. Dans les trois cas, on obtient la même

---

a, tandis que, dans la maille du réseau que j'ai adopté, cette caractéristique est $\frac{1}{8}$. Dans ce dernier réseau $a^{\frac{1}{m}} = a^{\frac{1}{8}}$ et le paramètre correspondant doit être doublé :

$$a = 0,508 \times 2 = 1,016.$$

Le paramètre *a* de l'hexabromure est 1,019.

benzine tribromée, qui est cristallisée en aiguilles fondant à 44°.

Voici quelques faits nouveaux sur la décomposition de l'hexabromure. Quand on emploie, pour cette décomposition, une solution alcoolique de potasse non saturée, il faut chauffer à l'ébullition pour déterminer la décomposition, et l'on ne considère celle-ci comme terminée qu'au bout d'une ou de plusieurs heures. Il n'en est plus ainsi quand la solution est concentrée de manière à présenter une apparence visqueuse. Aussitôt qu'elle est versée sur l'hexabromure en poudre, la décomposition se produit avec un échauffement tel, que l'alcool bout très vivement. Il n'a pas fallu plus de cinq minutes pour décomposer de la sorte 20gr d'hexabromure. Au milieu du précipité de bromure de potassium, on distingue la benzine tribromée à l'état de liquide jaunâtre. Le meilleur moyen pour l'extraire est de chasser l'alcool au bain-marie, de remplir le ballon où l'opération a été faite d'une quantité d'eau convenable et de distiller à feu nu, en ayant soin d'ajouter quelques corps poreux pour faciliter l'ébullition. La benzine bromée, comme la benzine chlorée, est très rapidement entraînée par la vapeur d'eau, et l'on peut aisément la séparer, par cet artifice, des corps étrangers qui l'accompagnent. Toutefois, ce n'est pas là un procédé de purification absolue, ainsi qu'on va en juger par ce qui suit.

Dans une première opération, on a soumis à l'action de la potasse alcoolique 5gr d'hexabromure en poudre qui, après avoir subi les lavages alcalins, n'avait pas été recristallisé. On a obtenu environ 2cc d'une huile légèrement jaune qui, séparée de l'eau et placée dans un mélange réfrigérant, se congèle à la température de — 8°. Si on la laisse revenir à la température ordinaire, elle se liquéfie rapidement, et un thermomètre, plongé dans la matière au moment de la fusion, marque 14°, 5.

On pouvait attribuer un point de fusion aussi éloigné de 44°, indiqué par les auteurs pour la benzine tribromée préparée par voie indirecte, aux impuretés contenues dans l'hexabromure employé. On a donc recommencé l'opération précédente avec une matière purifiée par filtration sur le noir animal et par des cristallisations successives. Les cristaux parfaitement blancs, ainsi formés, fondaient à 202°; il est difficile, ainsi qu'il a été dit plus haut, d'obtenir par de simples cristallisations des cristaux d'hexabromure ayant un point de fusion supérieur. 7^{gr} de cette matière ont fourni, après l'entraînement par la vapeur d'eau, environ 3^{cc} d'une huile de couleur aussi foncée que la précédente et, comme elle, ne se congelant qu'à la température de —8°. Ce produit n'était donc pas plus pur que le précédent. En laissant la température remonter légèrement et en décantant le liquide jaune qui s'en sépare, le reste solide devient de plus en plus blanc, et on a finalement une faible quantité de cristaux, fusibles à 30° en un liquide incolore qui reste en surfusion, mais se solidifie cependant à la température ordinaire. Il ne paraît pas douteux que, si la quantité de matière ainsi obtenue eût été suffisante pour qu'on ait pu la soumettre à la distillation et à des cristallisations successives, elle eût présenté un point de fusion beaucoup plus élevé et se rapprochant de celui indiqué par les auteurs.

Une troisième opération, destinée à compléter ces expériences préalables et, dans ce but, faite sur 20^{gr} de matière, est venue confirmer ces prévisions. Dans cette circonstance, la décomposition de l'hexabromure, sous l'influence d'une solution concentrée de potasse dans l'alcool, s'est produite — cela a été dit plus haut — spontanément; il en est résulté environ 10^{cc} de benzines bromées liquides, qui ont été entraînées par la vapeur d'eau. La distillation a donné environ $0^{cc},5$ de liquide, avant 240°,

puis deux fractions principales : la première de 240°-255°, et la seconde de 255°-270°. Il est resté dans l'appareil distillatoire environ 1^{cc} de liquide, qui s'est pris bientôt en cristaux radiés lamellaires, fondant à 42°, avant même d'avoir été recristallisés.

Le rendement en benzine tribromée cristallisable est, comme on le voit, fort peu considérable. Néanmoins, le liquide, qui provient de la décomposition de l'hexabromure, est formé en majeure partie de ce dérivé de la benzine, ainsi que le démontre sa transformation en *dérivé mononitré*, corps beaucoup plus facile à caractériser que la benzine tribromée elle-même.

Nous avons soumis une partie de la *fraction* 240°-255° à l'action de l'acide nitrique fumant, en ayant soin de maintenir la température de 60°-80°. Cet acide dissout à chaud le liquide organique et le *composé nitré* à mesure qu'il prend naissance, mais, par refroidissement, laisse déposer ce dernier sous la forme de longues aiguilles soyeuses qui, vues en masse, présentent une très légère teinte jaune. Desséchées et dissoutes dans une quantité suffisante d'alcool bouillant, elles reparaissent aussitôt que la solution filtrée commence à se refroidir. Elles fondaient primitivement vers 78° ; mais, après cette opération, leur point de fusion s'est élevé à 93°, ce qui est conforme aux indications des auteurs.

Si l'on abandonne au repos la solution nitrique décantée, après qu'elle a laissé déposer les cristaux dont il vient d'être question, on observe qu'il s'en sépare encore quelques aiguilles, et une huile jaune, dérivé nitré correspondant à la benzine bibromée.

Transformation de l'hexabromure en pyrocatéchine par l'action de l'eau à 200°. — L'hexabromure se transforme en pyrocatéchine tout aussi facilement que l'hexachlorure, et, puisque cette propriété est générale pour les

produits d'addition de la benzine, elle est caractéristique de ces corps.

Pour effectuer cette transformation, il faut chauffer pendant six ou sept heures, de 190° à 200°, des tubes scellés contenant 1^{gr} d'hexabromure et 50^{cc} d'eau distillée. Cette grande quantité d'eau est nécessaire. Le liquide des tubes devient brun et acide. On le verse directement dans un ballon avec quelques grains de ponce poreuse, ajoutés pour faciliter l'ébullition, et l'on distille. La benzine bromée et les bromophénols, qui se sont produits et demeurent insolubles, sont entraînés avec les premières portions d'eau ; on reconnaît qu'ils le sont complètement, quand l'eau ne distille plus trouble. On laisse refroidir la liqueur qui reste dans le ballon et on la filtre dans un appareil à déplacement. Elle est limpide, mais elle présente une teinte brune. On l'agite avec de l'éther ; puis, quand les deux couches se sont séparées, on décante l'eau aussi complètement qu'il est possible. L'éther distillé au bain-marie laisse au fond du ballon une matière noire et goudronneuse, qui contient la pyrocatéchine. On la traite par la benzine, qui dissout cette substance sans dissoudre le goudron. La dissolution benzénique filtrée abandonne par évaporation des cristaux prismatiques de pyrocatéchine, que l'on sépare d'un résidu visqueux et qu'on sublime à une température de 40° à 50°. Il se sublime ainsi des petits prismes hexagonaux et des lamelles là où la matière se trouve en plus grande abondance. Ces faits sont les mêmes que ceux qui ont été observés avec la pyrocatéchine dérivée de l'hexachlorure. Les réactions colorées et le point de fusion sont aussi les mêmes.

Le liquide jaune, qui a été entraîné avec la vapeur d'eau, possède une odeur caractéristique de bromophénol ; néanmoins, il est surtout formé de benzine bromée, car il ne s'en dissout qu'une très faible partie dans les alcalis.

La solution alcaline acidifiée par l'acide chlorhydrique donne un léger trouble et répand de nouveau l'odeur des bromophénols. Le liquide qui ne se combine pas aux alcalis est attaqué, quand on le chauffe avec l'acide nitrique fumant. La solution étendue d'eau laisse déposer des aiguilles du dérivé nitré de la benzine tribromée.

Action du brome sur la benzine comparée à celle du chlore. — La majeure partie du produit de l'action du brome sur la benzine n'est pas de l'hexabromure. Cette action donne naissance principalement à de la *benzine monobromée* qui, étant liquide, est facile à séparer des produits solides après les lavages à l'eau alcaline. Dans l'opération où j'ai employé 500gr de brome pour 250gr de benzine, j'ai obtenu 200gr de benzine monobromée et 85gr seulement d'hexabromnre.

Il se forme en outre de la benzine dibromée solide, qu'il est difficile de séparer par de simples cristallisations. La production de cette substance a été mise en évidence, dans la décomposition de l'hexabromure, au moyen de la potasse alcoolique; c'est sa présence dans la benzine tribromée qui abaisse si considérablement le point de fusion et la température d'ébullition de celle-ci.

Dans l'action du chlore, au contraire, il se produit de la benzine monochlorée, mais en quantité relativement très faible; une opération où j'ai eu 3kg,5 d'hexachlórure ne m'a pas donné 50gr de benzine monochlorée. Les benzines chlorées, qui prennent alors naissance, sont des dérivés de substitution plus avancée, tels que la benzine tétrachlorée et la benzine pentachlorée.

Du reste, les benzines chlorées elles-mêmes sont facilement modifiées par l'action du chlore. De la benzine trichlorée distillant entre 210° et 212°, exposée pendant un certain nombre de jours d'été aux rayons solaires, dans de grands ballons pleins de chlore, a fourni un liquide épais de couleur ambrée.

La distillation de ce liquide a régénéré de la benzine trichlorée, non attaquée, dont la majeure partie a passé vers 210°.

A 225°, la décomposition devenant manifeste, on a arrêté l'opération, et le résidu s'est pris par refroidissement en une masse d'aiguilles cristallines feutrées. Cette matière, traitée par un peu d'alcool destiné à enlever les parties liquides, a pris une consistance visqueuse, et il a été impossible de l'exprimer en cet état. Il a fallu le faire cristalliser de nouveau par fusion et par décantation. Les cristaux ainsi séparés ont été recristallisés dans l'alcool, et sublimés en brillantes aiguilles, fondant à 220° et possédant tous les caractères de la benzine perchlorée.

CHAPITRE IV.

ESSAIS DE SYNTHÈSE DES PRODUITS D'ADDITION DE LA BENZINE.

Nous avons tenté plusieurs expériences pour reproduire par synthèse les produits d'addition de la benzine :

1° En partant de l'idée que l'hexachlorure peut être formé par la combinaison directe de l'acide chlorhydrique avec la benzine trichlorée, nous avons cherché à réaliser cette combinaison en chauffant en tube scellé un mélange de ces deux substances où l'acide chlorhydrique était en excès. La benzine trichlorée n'a pas été attaquée même à 200°.

2° Un courant d'acide chlorhydrique sec arrivant dans la benzine trichlorée, soit à haute, soit à basse température, ne réagit pas davantage.

3° Nous avons effectué cette même expérience d'une troisième manière, en faisant arriver simultanément dans de la benzine trichlorée, exposée au soleil, des bulles de chlore et d'hydrogène, de manière que la combinaison ait lieu au sein du liquide organique. Cette expérience

dangereuse, quoique suffisamment prolongée, n'a donné aucun résultat. La combinaison du chlore et de l'hydrogène s'effectue en général dans ces conditions sans donner d'explosion.

4° Une idée théorique différente nous a engagé à entreprendre une quatrième expérience. L'hexachlorure prend naissance dans des circonstances où de l'acide chlorhydrique serait formé si, au lieu de benzine, on employait de l'hydrogène. Le perchlorure de phosphore qui fournit de l'acide chlorhydrique en réagissant sur l'eau devrait engendrer de l'hexachlorure de benzine, en réagissant sur un hydrate organique, le pyrogallol, phénol triatomique. Il y a effectivement réaction, mais tous les produits qui se forment sont solubles dans l'eau.

Dans le même dessein, on a traité par le perchlorure de phosphore le dichlorophénol, celui-là même qui prend naissance dans la décomposition de l'hexachlorure par l'eau. Il se forme ainsi des *éthers phosphoriques* analogues à ceux que M. Jacobsen [1] a obtenus avec le phénol. On n'a même pas reproduit de la sorte la benzine trichlorée qui devrait prendre naissance par une action semblable à celle qui transforme le phénol en chlorure de phényle (Riche).

En substituant le trichlorure de phosphore au pentachlorure dans l'opération précédente, il se produit, quand la matière n'est pas exempte d'humidité, une réduction du trichlorure de phosphore en phosphore rouge aussitôt que l'on chauffe à l'ébullition. Il est probable qu'il se forme en même temps des éthers phosphoreux, mais on n'a pu les isoler nettement.

5° *Polymérisation des bromures d'acétylène.* — La benzine étant, suivant la synthèse classique de M. Berthelot, un polymère de l'acétylène, ses produits d'addition,

---

(1) *Deutsche chemische Gesellschaft*, p. 1523; 1875.

l'hexachlorure, l'hexabromure, peuvent provenir peut-être de la condensation moléculaire du chlorure ou du bromure d'acétylène.

Quand on fait absorber l'acétylène pur par du brome, on obtient un liquide noir qui, lavé dans des lessives alcalines, devient presque incolore et répand une odeur aromatique assez agréable.

M. Berthelot le considère, après l'avoir analysé, comme du *bibromure d'acétylène*; M. Sabanejeff (¹), au contraire, prétend que c'est un *tétrabromure d'acétylène.*

Quand on abandonne ce liquide à l'évaporation spontanée, il se dépose des cristaux bien formés. Pour hâter leur production, on peut évaporer sous une cloche à vide. Le liquide n'entre pas en ébullition, quand on réduit la pression à 1^{cm} de mercure et qu'on chauffe à 100°. On peut aussi obtenir les cristaux en traitant le liquide par la potasse solide qui le décompose en partie et concentre ainsi la solution, ou l'entraîner par la vapeur d'eau, comme l'a fait M. Sabanejeff.

Ces cristaux nous semblent avoir une très grande analogie avec ceux de l'hexabromure de benzine. Ils paraissent appartenir au type clinorhombique, mais ils sont très minces et la face suivant laquelle ils sont principalement développés serait la face *g*.

Ils sont solubles dans l'éther, dans la benzine et les huiles de goudron de houille, mais surtout à l'ébullition. Ces derniers dissolvants les laissent déposer par refroidissement en prismes plus épais et portant des modifications qui les rapprochent davantage des cristaux d'hexabromure.

Ils se subliment facilement et se condensent en se réunissant les uns aux autres de manière à former une série de gradins. Ils répandent alors une odeur aromatique parti-

(¹) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXVIII, p. 113.

culière, produite probablement par la décomposition d'un corps étranger, car elle disparaît après quelque temps. Les lamelles recueillies fondent de 182°-183° en un liquide très légèrement brun. Une partie se sublime en même temps.

M. Sabanejeff indique qu'ils fondent à 175°, c'est en effet leur point de fusion avant la sublimation.

Ils sont inattaquables même à chaud, par l'acide nitrique, par l'acide sulfurique ou par le mélange de ces deux acides.

Sous l'influence d'une solution alcoolique de potasse, ils donnent un précipité de bromure de potassium, et la vapeur d'eau entraîne un liquide insoluble qui correspondrait à la benzine tribromée provenant de la décomposition de l'hexabromure. La matière toutefois a fait défaut pour vérifier si c'est bien de la benzine tribromée.

M. Sabanejeff, après avoir analysé les cristaux fondant à 175°, les considère comme de l'éthylène tribromé solide, ou plutôt comme un polymère de l'éthylène tribromé.

Toutefois il ne semble pas avoir reconnu le dédoublement facile de ce corps par la potasse alcoolique, ce qui le caractérise comme *produit d'addition*, et peut-être n'a-t-il pas eu en main une matière pure, puisque le point de fusion peut être élevé d'une manière notable par la sublimation.

Il nous sera sans doute possible de trancher cette importante question, quand une plus grande quantité de matière sera à notre disposition.

RÉSUMÉ.

1° J'ai fait connaître les méthodes qui ont servi à isoler et à caractériser le β-hexachlorure de benzine et à établir la composition du corps décrit sous ce nom, composition qui a été l'objet d'une controverse;

2° J'ai décrit la manière dont la densité de vapeur des hexachlorures de benzine, corps facilement décomposables, a été déterminée;

3° J'ai exposé une nouvelle étude de l'α-hexachlorure de benzine dans laquelle se trouve établie cette propriété saillante des produits d'addition de la benzine de se transformer en pyrocatéchine sous l'influence de l'eau à 200°;

4° J'ai complété l'étude de l'hexabromure de benzine;

5° J'ai analysé des essais tentés en vue de faire la synthèse des produits d'addition de la benzine et en particulier l'essai basé sur la polymérisation du bromure d'acétylène.

SUR LA FORMATION DES MÉTHYLAMINES;

PAR MM. E. DUVILLIER ET H. MALBOT.

Dans un précédent Mémoire, MM. Duvillier et Buisine [1] ont montré qu'en chauffant en vase clos à 100° une solution d'ammoniaque dans l'esprit de bois avec de l'azotate de méthyle, on obtient une forte proportion de monométhylamine, une petite quantité d'azotate de tétraméthylammonium et seulement des traces de diméthylamine et de triméthylamine. Ils ont montré en outre que, dans les mêmes conditions, l'action de la monométhylamine sur l'azotate de méthyle fournit presque uniquement de l'azotate de tétraméthylammonium et seulement des traces de diméthylamine et de triméthylamine.

Nous sommes arrivés, en modifiant les conditions de

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, p. 872; 1880.

l'expérience, à des résultats très différents que nous allons indiquer.

Action du gaz ammoniac sur l'azotate de méthyle.

Nous faisons passer un courant de gaz ammoniac dans de l'azotate de méthyle additionné d'environ un dixième de son volume d'esprit de bois et renfermé dans un ballon communiquant avec un réfrigérant à reflux. Le gaz ammoniac se dissout et échauffe le liquide; quand il cesse de s'absorber, nous arrêtons le courant. Nous distillons pour chasser l'ammoniaque qui n'a pas réagi et recueillir l'esprit de bois; le produit qui reste est alors traité par la potasse en excès; les ammoniaques volatiles se dégagent; elles sont recueillies et séparées suivant les indications données par MM. Duvillier et Buisine ([1]) dans leur Mémoire sur la séparation des ammoniaques composées.

La liqueur très alcaline qui reste après la distillation des ammoniaques volatiles est exactement neutralisée par l'acide nitrique; la majeure partie de l'azotate de potasse formé s'élimine par une première cristallisation; après plusieurs concentrations et cristallisations successives, les eaux mères sirupeuses sont traitées par l'alcool absolu bouillant, qui laisse indissous le reste du salpêtre. La liqueur alcoolique est évaporée à sec, le résidu est repris par l'alcool absolu bouillant; il se dépose par refroidissement d'abondants cristaux d'azotate de tétraméthylammonium, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool absolu.

Les proportions en poids d'ammoniaques composées obtenues par ce traitement, et d'ammoniaque ordinaire retrouvée à la fin de l'opération, sont indiquées approximativement dans le Tableau suivant.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII, p. 319; 1881.

Ammoniaque ordinaire.............	5
Oxyde de tétraméthylammonium ...	3
Monométhylamine.................	2
Diméthylamine et triméthylamine...	Très petites quantités.

Ainsi, par l'action d'un courant de gaz ammoniac sur l'azotate de méthyle, la monométhylamine se forme en proportion notable, mais n'est plus le produit principal de l'opération; la prépondérance appartient à l'azotate de tétraméthylammonium, sel très avantageux pour la préparation de la triméthylamine pure.

Nous ferons remarquer que l'action d'un courant de gaz ammoniac sur le nitrate de méthyle présente une grande analogie avec l'action de l'iodure de méthyle sur une solution d'ammoniaque, réaction étudiée par Hofmann ([1]).

L'action d'un courant de gaz ammoniac sur l'azotate de méthyle, que nous venons d'étudier, nous ayant fourni en abondance du nitrate de tétraméthylammonium, nous conduisit à rechercher si, dans l'action de l'azotate de méthyle sur une solution aqueuse d'ammoniaque, réaction étudiée antérieurement par Carey-Lea, il ne se produisait pas aussi du nitrate de tétraméthylammonium.

Action de l'azotate de méthyle sur une solution aqueuse d'ammoniaque.

Carey-Lea ([2]) avait montré que, lorsqu'on abandonnait dans un flacon à peu près volumes égaux d'ammoniaque aqueuse et d'azotate de méthyle, celui-ci disparaissait après cinq à six jours, et la liqueur renfermait les trois

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXIII, p. 146; 1851.

([2]) *Répertoire de Chimie pure*, t. IV, p. 445; 1862.

méthylamines; toutefois, il ne put obtenir que la monométhylamine à l'état de pureté.

Nous avons repris l'expérience de Carey-Lea, mais en y apportant plus de précision. A cet effet, nous avons laissé réagir à la température ordinaire du nitrate de méthyle (1^{mol}) sur une solution aqueuse concentrée d'ammoniaque (1^{mol}), en ayant soin d'agiter le mélange tous les jours. Au bout de six semaines seulement, l'azotate de méthyle avait disparu. La liqueur fut alors traitée par un excès de potasse bouillante, afin de chasser les ammoniaques volatiles, qui furent ensuite séparées par le procédé de MM. Duvillier et Buisine [1].

La liqueur très alcaline qui restait après la distillation des ammoniaques volatiles fut exactement neutralisée par l'acide nitrique. Après plusieurs concentrations et cristallisations successives, le salpêtre fut éliminé en majeure partie. L'eau mère, sirupeuse, additionnée d'alcool, laissa déposer encore un peu de salpêtre. La solution alcoolique, évaporée à sec, fournit un abondant résidu, qui fut repris par l'alcool absolu bouillant. Par refroidissement, il se déposa d'abondants cristaux d'azotate de tétraméthylammonium.

Le Tableau ci-dessous indique approximativement les proportions pondérales suivant lesquelles les différentes ammoniaques se trouvent dans le mélange provenant de la réaction que nous venons d'étudier :

Diméthylamine et triméthylamine mélangées....	1
Oxyde de tétraméthylammonium..............	6
Ammoniaque..............................	10
Monométhylamine..........................	13

L'action à froid de l'azotate de méthyle sur l'ammoniaque aqueuse fournit donc en abondance de l'oxyde de

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII, p. 319; 1881.

tétraméthylammonium, le tiers environ de la totalité des quatre bases méthylées qui prennent naissance dans cette réaction.

En chauffant en vase clos une solution aqueuse d'ammoniaque (1^{mol}) avec de l'azotate de méthyle (1^{mol}), nous avons constaté que les mêmes produits prennent naissance et, de plus, dans les mêmes proportions.

Quand on compare la réaction fournie par l'azotate de méthyle avec l'ammoniaque en solution dans l'esprit de bois, et celle qu'il donne avec l'ammoniaque aqueuse, on voit que la seconde diffère considérablement de la première sur un point : l'abondante formation d'oxyde de tétraméthylammonium, et qu'elle s'en rapproche complètement sur un autre : la faible production de diméthylamine et de triméthylamine.

Enfin, il existe une certaine analogie entre l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'azotate de méthyle et l'action exercée sur le même corps par un courant de gaz ammoniac.

RECHERCHES SUR L'ACIDE OXALIQUE DANS LA VÉGÉTATION;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

PREMIER MÉMOIRE.

MÉTHODES D'ANALYSE.

L'existence du sel d'oseille est connue depuis des siècles, et la présence de l'acide oxalique a été signalée dans un grand nombre de végétaux; mais il n'existe pas, à notre connaissance, de recherches méthodiques sur les conditions de sa formation, systématiquement étudiée dans plusieurs plantes et pendant tout le cours de la vie végétale, si ce n'est dans les feuilles de la betterave ([1]). Telle est la question que nous avons été conduits à examiner : l'un de nous avait déjà tenté de la traiter, il y a près de trente ans; mais la mort du regretté Vilmorin, qui lui fournissait les matériaux de ces études, interrompit le travail.

Elle se rattache à des recherches d'un caractère plus général. En effet, nous poursuivons l'étude systématique de la formation des acides dans les végétaux, en recourant à des méthodes spéciales, susceptibles de caractériser et de doser chacun d'eux. L'acide azotique a fait l'objet d'une étude développée, publiée, dans son ensemble, au numéro de mai 1885 des *Annales de Chimie et de Physique*. La formation des carbonates a été également examinée par nous (même Recueil, 6e série, t. X, p. 85), et nous avons montré comment elle concourt à expliquer les variations du rapport de l'acide carbonique à l'oxygène, dans les gaz mis en jeu par la respiration végétale et par la fonction

([1]) Al. Müller, 1860.

chlorophyllienne; variation dont la seule analyse des gaz libres ne saurait rendre compte, parce qu'elle néglige une des données fondamentales du problème. Nous avons expliqué, à cette occasion (p. 104), l'origine de l'excès d'hydrogène contenu dans les tissus végétaux, par rapport à la formule des hydrates de carbone. La formation de l'acide oxalique se rattache de la façon la plus étroite aux mêmes problèmes, comme nous l'établirons par l'étude de l'oseille.

Nous allons consacrer un premier Mémoire à l'exposé d'une méthode nouvelle et rigoureuse pour doser l'acide oxalique dans les plantes; puis nous exposerons les résultats obtenus par l'étude systématique du développement de quelques espèces choisies, savoir le *Chenopodium quinoa*, l'*Amarantus caudatus*, le *Mesembryanthemum cristallinum*, le *Rumex acetosa*, le *Solanum lycopersicum* (tomate) et le *Capsicum annuum* (piment), pendant les années 1885 et 1886.

Exposons d'abord nos méthodes d'analyse, relatives à l'acide oxalique. L'acide oxalique signalé dans les végétaux l'a été le plus souvent d'après l'aspect des cristaux d'oxalate de chaux (*raphides*), observés au microscope : caractère sur l'insuffisance duquel il nous paraît superflu d'insister. C'est là, en réalité, une simple indication. Elle n'a d'ailleurs rien de quantitatif. Dans un certain nombre de cas, on a été plus loin, et l'on a cru pouvoir affirmer la présence de l'acide oxalique, d'après la seule existence d'un précipité par les sels de chaux, dans une liqueur acidulée par l'acide acétique, et cela conformément aux indications des Traités d'Analyse les plus répandus. Mais ce caractère est insuffisant, comme nous l'avons observé. En effet, divers autres acides végétaux, l'acide racémique en particulier, donnent lieu également, dans ces conditions, à des précipités, lesquels ont dû conduire plus d'une fois à affirmer l'existence de l'acide oxalique dans des végétaux

qui n'en contenaient point en réalité. Le sulfate de chaux a aussi donné lieu à des erreurs du même genre.

Ce n'est pas tout : dans le cas même où les précipités de ce genre contiennent de l'oxalate de chaux, cet oxalate n'est presque jamais pur, mais associé d'ordinaire avec des matières diverses, soit principes azotés coagulés, soit tartrate et racémate de chaux, ou même citrate de chaux entraîné, soit sulfate de chaux. La présence de ces corps étrangers ne permet pas de conclure du poids du sel obtenu celui de l'acide oxalique véritable.

Après de nombreux essais et tâtonnements, voici le procédé auquel nous nous sommes arrêtés : ce procédé s'applique à la fois aux oxalates solubles et aux oxalates insolubles contenus dans les plantes. Il permet d'obtenir l'oxalate de chaux pur, en présence des mélanges les plus divers.

Donnons-en le détail.

Il consiste à faire d'abord un extrait aqueux : 1° avec l'eau pure pour les oxalates solubles; 2° avec l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique pour les oxalates insolubles.

1° *Oxalates solubles.* — Les différentes parties de la plante étant séparées les unes des autres, on les pèse aussitôt, puis on les broie dans un mortier; on verse les débris dans une capsule de porcelaine, on ajoute une quantité d'eau suffisante, on chauffe doucement jusque vers 100°, pendant une heure, et on laisse macérer vingt-quatre heures; puis on décante et l'on filtre; on traite les débris par une nouvelle quantité d'eau chaude, on décante et l'on filtre encore, enfin on exprime dans un linge. Les liquides clairs sont additionnés d'acide chlorhydrique étendu, portés à l'ébullition, filtrés de nouveau. Cela fait, on précipite l'acide oxalique sous la forme d'oxalate de chaux, ainsi qu'il sera dit plus loin. Le poids de cet oxalate permet de conclure celui de l'acide oxalique qui constituait, dans le jus de la plante, les oxalates solubles.

2° *Oxalates insolubles.* — Pour obtenir l'acide oxalique correspondant aux oxalates insolubles, il convient de déterminer dans une nouvelle opération, sous forme d'oxalate de chaux, le poids de l'acide oxalique constitutif des oxalates totaux, tant solubles qu'insolubles. On en conclut le poids de l'acide oxalique total et ce poids, diminué de celui de l'acide des oxalates solubles, donne par différence le poids de l'acide contenu dans les oxalates insolubles.

Pour obtenir ainsi l'acide oxalique total, on opère sur un autre échantillon de la plante, prélevé simultanément, et dans les mêmes conditions que ci-dessus. On opère comme plus haut, sauf cette différence que l'on ajoute dès le début, à l'eau de macération, 20^{cc} à 30^{cc} d'acide chlorhydrique pur (à 30 pour 100 environ d'acide réel) pour 400^{cc} d'eau pure et 100^{gr} de plante humide : on chauffe pendant une heure, puis on fait macérer vingt-quatre heures et l'on poursuit comme plus haut.

Dans un cas comme dans l'autre, la liqueur, filtrée après ébullition, est additionnée d'ammoniaque en excès : ce qui détermine un précipité d'oxalate de chaux impur (provenant des sels calcaires préexistant dans la plante), précipité plus ou moins coloré et mêlé de matières floconneuses. Il s'agit de le séparer des sels insolubles formés par les autres acides végétaux (tartrique, citrique, etc.) et minéraux (phosphorique, sulfurique, etc.). A cette fin, on ajoute alors de l'acide borique dissous, en excès (50^{cc} de solution concentrée). La présence de cet acide, jointe à celle du chlorhydrate d'ammoniaque (qui résulte de la saturation de l'acide chlorhydrique par l'ammoniaque), donne lieu à des sels doubles spéciaux; la formation de ces derniers empêche la précipitation lente des tartrates, citrates, paratartrates, etc.; elle donne lieu, en outre, à la redissolution des sels de ce genre, déjà précipités, comme nous l'avons spécialement vérifié par des études quantitatives.

Sans l'emploi de ces deux corps, acide borique et chlorhydrate d'ammoniaque, les dosages d'acide oxalique risquent d'être incorrects.

En effet, l'acide tartrique pur, en présence de l'acétate de chaux et de l'acide acétique, même avec addition de chlorhydrate d'ammoniaque, fournit, après quelque temps, un précipité cristallin.

Ce précipité est encore plus abondant et plus prompt avec l'acide racémique.

Il y a plus : si l'on opère avec l'acide oxalique mélangé d'acides racémique, ou tartrique, ou citrique, ou même malique, le précipité d'oxalate de chaux, même formé en présence de l'acide acétique, est exposé à contenir des sels de chaux étrangers, entraînés avec lui; probablement à l'état de sels doubles, tel que le malotartrate, sel comparable au racémate, c'est-à-dire formé d'acide malique et d'acide tartrique, de même que le racémate est formé par l'association de deux tartrates isomères et symétriques.

A la vérité, l'emploi du chlorhydrate d'ammoniaque empêche la précipitation du citrate; mais il n'a pas une efficacité suffisante avec le tartrate et surtout avec le racémate. Au contraire, l'acide borique, employé à dose suffisante, empêche la précipitation de ces derniers sels.

Cela fait, on acidule fortement par l'acide acétique, qui redissout les carbonates et divers autres sels, et l'on ajoute de l'acétate de chaux : on chauffe pendant une heure, sans ébullition, afin de permettre au précipité de se rassembler.

On le recueille ensuite sur un filtre et on le lave; mais il est trop impur pour être pesé dans cet état.

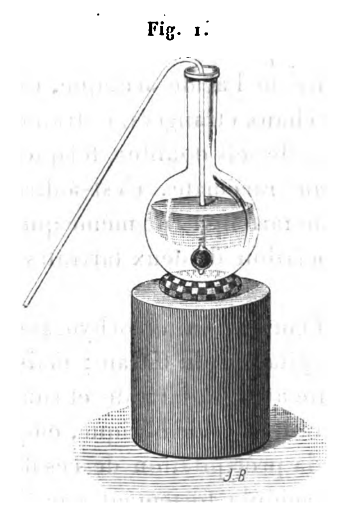
C'est pourquoi on le place, avec son filtre, dans un ballon de 50^{cc} à 60^{cc}; on le redissout dans l'acide chlorhydrique étendu, on filtre, puis on reprécipite dans un autre ballon par l'ammoniaque, avec addition ultérieure d'acide

acétique. On chauffe au bain-marie pour rassembler le précipité, lorsque celui-ci est coloré en brun, ce qui arrive souvent.

On répète au besoin deux fois ces redissolutions, précipitations, lavages, etc., en opérant chaque fois avec addition d'acide borique et de sel ammoniac.

Il s'agit maintenant de laver et de recueillir le précipité, sans avoir recours à un filtre de papier, qui entraverait la fin de l'analyse. Nous y sommes parvenus à l'aide d'un

Fig. 1.



tour de main qui consiste à décanter la liqueur, à l'aide d'un petit siphon muni à son origine, c'est-à-dire au point immergé de la courte branche, d'une petite boule de verre garnie d'amiante, laquelle arrête complètement l'oxalate de chaux. On lave le précipité resté dans le ballon, à deux ou trois reprises, avec de l'eau chaude, en décantant chaque fois.

A ce moment l'oxalate de chaux est pur et isolé dans le ballon. Pour l'obtenir en totalité, il suffit de redissoudre

par l'acide chlorhydrique la petite dose retenue sur l'amiante dans le siphon, de la reprécipiter, de la laver séparément par décantation, puis de la réunir à la masse principale dans le ballon ; enfin on peut sécher et peser le tout. Au besoin, on peut changer ce sel en sulfate de chaux, que l'on calcine et pèse, suivant une marche bien connue.

Mais nous avons trouvé un procédé plus simple et plus élégant, qui ramène le dosage de l'acide oxalique à la mesure d'un certain volume gazeux : à savoir, le volume de l'oxyde de carbone résultant de sa transformation par l'acide sulfurique.

A cet effet, le précipité d'oxalate de chaux *pur*, une fois lavé et séparé de l'eau, de façon à en retenir 2^{gr} à 3^{gr} au plus, est laissé au fond du ballon de 50^{cc}, dans lequel on l'a lavé. D'autre part, on coupe la boule du petit siphon, renfermant l'amiante qui a retenu l'oxalate entraîné dans la décantation et on la projette dans ce même ballon.

On introduit alors dans le ballon 15^{cc} environ d'acide sulfurique concentré (bouilli) ; cette dose est nécessaire, la décomposition ne se faisant pas bien, quand le poids de l'eau excède les deux tiers de celui de l'acide sulfurique.

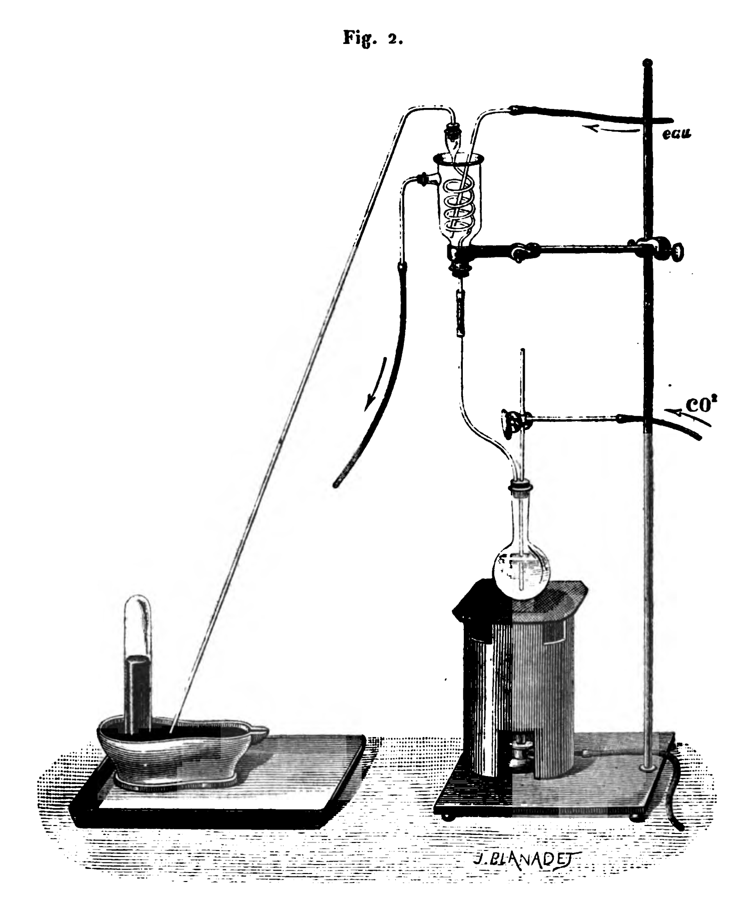
On adapte au ballon un bouchon percé de deux trous, dont l'un est destiné à recevoir un tube à robinet, par lequel arrive un courant d'acide carbonique ; l'autre est ajusté à un réfrigérant serpentin ascendant, où se condense l'eau pendant l'ébullition ; cette eau retourne sans cesse au ballon. Le réfrigérant se termine par un tube conduisant le gaz sur la cuve à mercure.

L'appareil disposé, on chasse rapidement l'air du ballon par un courant d'acide carbonique, que l'on arrête ensuite à l'aide du robinet ; puis on chauffe doucement la liqueur, en récoltant les gaz sur une petite cuve à mercure, dans une éprouvette contenant une solution concentrée de potasse.

A la fin, on balaye de nouveau le ballon par l'acide car-

bonique. On achève alors d'absorber l'acide carbonique par la potasse; puis on transvase le gaz dans une éprouvette à robinet, de la forme spéciale imaginée par l'un de

Fig. 2.



nous (ce Recueil, 6e série, t. VIII, p. 20), pour séparer exactement les gaz des liquides. Lorsque la potasse liquide a été ainsi complètement écartée, on dessèche avec de la potasse solide le gaz restant, dans des conditions connues de température et de pression; puis on le traite par

le chlorure cuivreux acide, de façon à absorber l'oxyde de carbone : cette opération étant au besoin répétée deux fois, pour compléter l'absorption.

Le gaz résidu est séparé exactement du liquide, séché par la potasse solide, puis mesuré de nouveau.

On conclut de là le volume de l'oxyde de carbone réel. Le volume réduit de l'oxyde de carbone est proportionnel au poids de l'acide oxalique.

Ce procédé exige que l'oxalate de chaux soit déjà purifié à l'avance, et qu'il ne soit mélangé ni avec d'autres sels organiques (le sulfate de chaux ou la silice n'ont pas d'inconvénients), ni avec des matières coagulées, ni avec les débris de papier d'un filtre ; car toutes ces substances sont susceptibles de fournir aussi de l'oxyde de carbone, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré.

Nous avons vérifié, spécialement sur les sels désignés dans les analyses ci-dessous comme oxalate de chaux, que ces sels fournissent en effet l'oxyde de carbone et l'acide carbonique à volumes égaux. Il suffit pour cela d'opérer en retirant l'air du petit ballon au moyen de la pompe à mercure, avant de décomposer le sel par l'acide sulfurique.

Donnons quelques-unes des expériences de contrôle.

Première série. — *Détermination des proportions relatives d'acide sulfurique et d'eau, capables de produire la décomposition complète de l'acide oxalique.* — Cette détermination était indispensable, attendu que nous nous proposions d'opérer sur l'oxalate de chaux humide et même placé sous une légère couche d'eau.

Nous avons opéré chaque fois avec 5^{cc} d'une solution d'acide oxalique, exactement titrée et susceptible de fournir théoriquement un volume (réduit) d'oxyde de carbone égal à $54^{cc},9$:

1.	Acide sulfurique bouilli..........	40^{cc}
	Eau..........................	15^{cc}

On introduit l'acide oxalique (5^{cc}) dans le ballon et l'on fait bouillir pendant quarante-cinq minutes. On obtient :

Oxyde de carbone.............	54^{cc},1

Autre :

	Au bout de vingt minutes......	54^{cc},0
2.	Acide sulfurique..............	40^{cc}
	Eau..........................	15^{cc}
	Acide oxalique dix fois aussi étendu.....................	5^{cc}

Après trente minutes d'ébullition, on obtient :

	Oxyde de carbone.............	5^{cc},2
3.	Acide sulfurique	30^{cc}
	Eau..........................	15^{cc}
	Acide oxalique le plus concentré.	5^{cc}

Après une heure d'ébullition, on obtient :

	Oxyde de carbone..............	54^{cc},5
4.	Acide sulfurique...............	40^{cc}
	Eau..........................	35^{cc}
	Acide oxalique le plus concentré.	5^{cc}

Après une heure d'ébullition, on obtient :

Oxyde de carbone.............	18^{cc}

Après sept heures d'ébullition, on obtient :

Oxyde de carbone............	42^{cc},1

Il résulte de ces nombres que l'acide sulfurique étendu avec son volume d'eau (solution oxalique comprise) ne décompose l'acide oxalique à l'ébullition qu'avec une extrême lenteur : du moins si l'on évite de faire varier la concentration, en ramenant à mesure l'eau dans le ballon

à l'aide d'un serpentin ascendant, méthode suivie dans nos essais.

Lorsque le volume total de l'eau (tant ajoutée que provenant de la solution oxalique) ne surpasse pas les deux tiers du volume de l'acide sulfurique, la décomposition est totale en une heure. Ces rapports sont voisins de la composition $SO^4H + H^2O^2$.

A fortiori, la décomposition est-elle totale, lorsque l'eau est en proportion plus faible. C'est pourquoi nous avons pris soin de nous tenir toujours fort au-dessous de cette proportion, le volume de l'acide étant pris à peu près en proportion quadruple du volume des liquides restés dans le ballon avec l'oxalate de chaux.

Deuxième série. — *Action de l'acide sulfurique sur l'acide formique pur, ou mêlé d'acide oxalique.* — Nous avons fait ces expériences au début, dans l'espérance de trouver un procédé pour doser ces deux acides dans les jus végétaux sans aucune précipitation : mode d'opérer auquel l'altérabilité des principes multiples contenus dans ces jus nous a forcés de renoncer. Les renseignements fournis par nos essais n'en sont pas moins de quelque intérêt.

Commençons par l'acide formique pur.

5.	SO^4H	40^{cc}
	Eau	15^{cc}
	Solution d'acide formique.	5^{cc}

La solution formique employée pouvait fournir théoriquement $58^{cc},0$ d'oxyde de carbone.

Après vingt minutes d'ébullition, on a obtenu en effet $58^{cc},0$.

6.	SO^4H	20^{cc}
	Eau	15^{cc}

Solution formique 5^{cc}, répondant à 58^{cc} d'oxyde de carbone.

Après quarante-cinq minutes d'ébullition on obtient :

	Oxyde de carbone........	$57^{cc},0$
7.	SO^4H..................	40^{cc}
	Eau.....................	15^{cc}

Solution formique décime 5^{cc}, répondant à $5^{cc},8$ d'oxyde de carbone.

Après trente minutes d'ébullition : $5^{cc},3$.

8.	SO^4H..................	20^{cc}
	Eau.....................	25^{cc}
	Solution formique.......	5^{cc}

Après une heure d'ébullition : $21^{cc},2$ d'oxyde de carbone, au lieu de 58^{cc}.

9.	SO^4H..................	20^{cc}
	Eau.....................	35^{cc}
	Solution formique........	5^{cc}

Après une heure d'ébullition : une petite bulle gazeuse, que l'on a constatée d'ailleurs être formée par l'oxyde de carbone.

Il résulte des expériences 5, 6, 7 que l'acide formique est décomposé complètement par l'acide sulfurique, même étendu de son volume d'eau. Cette dernière proportion d'eau n'a pas donné de bons résultats avec l'acide oxalique. Au contraire, l'acide formique a été détruit dans un espace de temps où l'acide oxalique n'était encore décomposé qu'au tiers.

Mais si l'on porte le volume d'eau à une fois et demie celui de l'acide sulfurique, la décomposition de l'acide formique devient très lente; et si le volume de l'eau est double de celui de l'acide sulfurique, elle est insensible.

Acides formique et oxalique mélangés.

10.	SO^4H....................	20^{cc}
	Eau......................	10^{cc}

Solution d'acide formique.	5^{cc} répondant à	58^{cc} d'oxyde de carbone.	
Solution d'acide oxalique.	5^{cc} »	$53^{cc},4$	»
	Total......	$111^{cc},4$	

1 heure d'ébullition.	Oxyde de carbone.....	92^{cc}
2 heures et demie.	»	$111^{cc},1$

On voit par là que le mélange des deux acides ne paraît guère influer sur leur décomposition simultanée.

En tout cas, l'action ménagée de l'acide sulfurique ne paraît pas apte à les distinguer.

TROISIÈME SÉRIE. — *Acides citrique, tartrique, glucose, papier,* etc., *et acide sulfurique.*

Acide citrique.

					CO.
11.	SO^4H.........	40^{cc}		30 minutes d'ébullition.	$28^{cc},4$
	HO...........	15^{cc}			
	Acide citrique..	5^{cc} ($\frac{1}{4}C^{12}H^8O^{14}2HO = 1^{lit}$)			
12.	Autre.		Id.	Id.	$31^{cc},2$
13.	SO^4H.........	20^{cc}		1 heure 25 minutes d'ébullition.......	$2^{cc},1$
	HO...........	15^{cc}			
	Acide citrique.	5^{cc}	Id.		
14.	SO^4H.........	30^{cc}		30 minutes d'ébullition.	$26^{cc},0$
	HO...........	15^{cc}			
	Acide citrique.	5^{cc}	Id.		

Ainsi, l'acide sulfurique étendu avec les deux tiers de son volume d'eau, ou moins, détruit l'acide sulfurique en produisant de l'oxyde de carbone, environ C^2O^2 pour $C^{12}H^8O^{14}$; tandis qu'en présence de son volume d'eau la réaction devient presque insensible en une heure.

Acide tartrique.

			CO
15. SO^4H	40^{cc}	Le mélange noircit. Au bout de 1 heure d'ébullition. Plus de décomposition appréciable. On a fait passer un courant de CO^2 à trois reprises pour accélérer la réaction. A la fin, dégagement de SO^2.	$36^{cc},1$
Eau..............	15^{cc}		
Acide tartrique...	5^{cc} ($\frac{1}{4}C^8H^6O^{12} = 1^{lit}$)		

16. SO^4H.........	20^{cc}	1 heure d'ébullition (noircit très peu).	Très faible quantité d'oxyde de carbone.
Eau...........	15^{cc}		
Acide tartrique.	5^{cc}		

Acide malique.

17. SO^4H........................	10^{cc}
Acide malique ($C^8H^6O^{10} = 1^{lit}$)..	5^{cc}

On fait bouillir quarante-cinq minutes; on obtient :

CO............... $111^{cc},4$

c'est-à-dire C^2O^2 pour $C^8H^6O^{10}$.

18. SO^4H....................	10^{cc}
Acide malique............	5^{cc}
Eau.....................	5^{cc}

Quarante-cinq minutes d'ébullition; on obtient seulement $4^{cc},8$ d'oxyde de carbone.

Glucose et papier.

			CO
19. SO^4H...	40^{cc}	Noircit dès le début.	
Eau.....	15^{cc}	1 heure et demi d'ébullition.................	$17^{cc},4$
Glucose.	5^{cc}($45^{cc} = 1^{lit}$)		

20. SO^4H............. 40^{cc} Papier à filtre..... $4^{gr},5$ Eau.............. 20^{cc}		La liqueur noircit, et au bout de peu temps de chauffe elle dégage abondamment CO^2 et CO (qu'on n'a pas mesuré).
21. SO^4H............. 20^{cc} Eau.............. 20^{cc} Papier............ $1^{gr},5$		Mousse abondante, et noircissement. Dès le début, dégagement abondant de CO^2. CO environ.... 7^{cc}

D'après ces expériences, il n'est pas possible de compter sur l'emploi de l'acide sulfurique, appliqué directement aux liquides et substances provenant des végétaux, pour doser l'acide oxalique; divers autres acides et matières étant attaqués, dans les mêmes conditions, avec production d'oxyde de carbone.

Nous avons été ainsi conduits à précipiter l'acide oxalique sous forme d'oxalate de chaux, et à en séparer, par l'emploi de l'acide borique et du chlorhydrate d'ammoniaque, les autres acides organiques susceptibles de former aussi des sels de chaux insolubles. Voici le détail de ce nouvel ordre d'expériences de contrôle.

QUATRIÈME SÉRIE. — *Analyses par précipitation.* — Acide oxalique seul (23 décembre 1884).

22. Acide oxalique, 5^{cc} (donnant $54^{cc},9$ CO) + acétate de baryte; sel précipité, lavé à la trompe, puis additionné d'un volume connu d'eau et d'un volume du double d'acide sulfurique. On fait bouillir pendant quarante-cinq minutes; on obtient

CO.................................. $53^{cc},9$

23. Acide oxalique 5^{cc} + acétate de baryte + excès d'acide acétique, on lave le précipité, etc. On ajoute 1^{vol} d'eau et 3^{vol} d'acide sulfurique.

On fait bouillir quarante-cinq minutes; on obtient

CO.............................. $53^{cc},7$

24. Acide oxalique, 5^{cc} + acétate de chaux; précipité lavé avec un petit siphon portant une boule garnie d'amiante; la boule a été coupée et mise dans l'appareil à décomposition. Eau et acide sulfurique comme ci-dessus.

On fait bouillir quarante-cinq minutes; on obtient un volume de

CO.............................. $51^{cc},8$

Un accident survenu pendant cette analyse ne permit pas de la pousser plus loin.

25. Acide oxalique, 5^{cc} + acétate de chaux + excès d'acide acétique; précipité lavé, siphonné comme le précédent, puis traité de même.

On fait bouillir trente minutes; on obtient un volume d'oxyde de carbone égal à

CO.............................. $54^{cc},1$

Ces nombres montrent que la méthode s'applique à la séparation de l'acide oxalique, sous forme de sels de chaux ou de baryte, et à sa transformation en oxyde de carbone.

Dosage de l'acide oxalique mêlé avec divers autres acides organiques, par précipitation.

Acide tartrique.

26. Acide tartrique, 1^{cc} ($1^{mol} = 1^{lit}$) + acide oxalique, 5^{cc} (donnant $54^{cc},9$ CO) + eau, 25^{cc}.

On précipite sous forme de sels calcaires, avec le concours préalable du chlorhydrate d'ammoniaque, par addition d'acétate de chaux.

On obtient finalement, en opérant comme il a été dit :

CO.............................. $54^{cc},3$

27. La même expérience, faite avec le concours d'une solution d'acide borique seulement et d'acétate de chaux, a donné :

CO.................................. $55^{cc},2$

L'acide borique et le chlorhydrate d'ammoniaque empêchent donc la précipitation du tartrate de chaux en grand excès.

28. Acide oxalique, 5^{cc} + acide tartrique, 5^{cc}.

On précipite avec l'acétate de chaux avec addition d'acide acétique une heure :

CO.................................. $159^{cc},6$

Ceci montre que le tartrate de chaux a été précipité en même temps que l'oxalate, malgré la présence de l'acide acétique libre en excès.

29. La même expérience faite avec acide oxalique, 5^{cc} + acide tartrique, 1^{cc} ; AmCl + $C^4H^4O^4$ + acétate de chaux :

CO.................................. $72^{cc},0$

La présence du chlorhydrate d'ammoniaque ne suffit donc pas toujours pour empêcher la précipitation du tartrate de chaux ; à moins d'en employer un grand excès.

30. La même expérience faite avec BO^3 + $C^4H^4O^4$ + acétate de chaux :

CO.................................. $55^{cc},2$

L'acide borique est donc plus efficace que le sel ammoniac pour empêcher la précipitation du tartrate de chaux.

31. La même opération exécutée sans acide acétique :

CO.................................. $55^{cc},2$

En résumé, on voit que la séparation du tartrate de chaux a eu lieu par le concours de l'acide borique, mais que l'acide acétique et le chlorhydrate d'ammoniaque, même réunis, ne fournissent pas de garantie certaine (28).

Acide citrique

32. Acide citrique, 1^{cc} ($1^{mol} = 1^{lit}$) + acide oxalique, 5^{cc} (donnant $54^{cc},9$ CO) + eau, 25^{cc}.

On précipite sous forme de sels calcaires, en ajoutant à l'avance du chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'acétate de chaux. On opère comme plus haut.

On obtient finalement :

CO .... $53^{cc},3$.

Le chlorhydrate d'ammoniaque en excès a donc empêché la précipitation du citrate, en même temps que celle de l'oxalate avait lieu.

33. Même expérience avec le concours de l'acide borique seul + acétate de chaux.

On obtient :

CO .... $54^{cc},7$

Même résultat obtenu avec l'acide borique.

34. Même expérience avec AmCl + $C^4H^4O^4$ + acétate de chaux :

CO .... $54^{cc},3$

35. Même expérience avec BO^3 + $C^4H^4O^4$ + acétate de chaux :

CO .... $54^{cc},3$

36. Acide citrique, 5^{cc} + acide oxalique, 5^{cc} + acétate de de chaux + acide acétique.

Quarante-cinq minutes d'ébullition.

CO .... $89^{cc},0$

L'acide acétique seul n'empêche donc pas la précipitation du citrate de chaux ; mais le chlorhydrate d'ammoniaque et l'acide borique sont efficaces.

Acide malique.

37. Acide malique ($1^{mol} = 1^{lit}$), 5^{cc} + acide oxalique, 5^{cc} (donnant 54^{cc}, 9CO), + acide tartrique ($1^{mol} = 1^{lit}$), 1^{cc} + eau, 25^{cc} + acide borique + acétate de chaux. On précipite le sel calcaire, etc. Ébullition pendant vingt minutes.

On obtient :

CO .... 55^{cc},0

Le malate de chaux et le tartrate de chaux n'ont donc pas été précipités avec l'oxalate.

38. Acide malique, 5^{cc} + acide oxalique, 5^{cc} + acide citrique ($1^{mol} = 1^{lit}$), 1^{cc} + eau, 25^{cc} + acide borique + acétate de chaux. On précipite, etc.

Ebullition pendant vingt minutes.

On obtient :

CO .... 53^{cc},0

Ainsi, le malate et le citrate de chaux n'ont pas été précipités.

39. Acide malique, 5^{cc} + acide oxalique, 5^{cc} + eau, 25^{cc} + acétate de chaux. On précipite, etc.

Ébullition pendant vingt minutes.

On obtient

CO .... 54^{cc},8

Acide racémique.

Cet acide est celui qui mérite le plus d'attention, le racémate de chaux se formant en présence des acides organiques libres et même de l'acide sulfurique.

40. Acide racémique, 2^{cc} ($1^{mol} = 1^{lit}$ environ) + acide oxalique 5^{cc} (donnant 54^{cc}, 9CO) + eau, 25^{cc} + borate d'ammoniaque, avec acide acétique + acétate de chaux.

On précipite comme ci-dessus, sans attendre trop longtemps.

On a obtenu finalement :

CO .... 53^{cc},5

Toutefois, nous avons observé que l'acide borique et le citrate d'ammoniaque mélangé d'acide acétique n'empêchent pas absolument la précipitation partielle du racémate de chaux; mais elle n'a lieu qu'au bout de plusieurs heures. Dans un essai de ce genre, trop prolongé, on a obtenu finalement 58^{cc},5 d'oxyde de carbone.

Mais cet accident est facile à éviter. L'acide racémique ne se présente d'ailleurs qu'exceptionnellement et en très petite quantité dans les jus végétaux.

En résumé, l'emploi simultané de l'acide acétique, de l'acide borique et du chlorhydrate d'ammoniaque permet d'obtenir l'oxalate de chaux pur, ou sensiblement, dans les jus végétaux. Puis la décomposition de ce sel par l'acide sulfurique convenablement concentré transforme l'acide oxalique en acide carbonique et oxyde de carbone. Le volume réduit de ce dernier, proportionnel au poids de l'acide oxalique, permet de le doser exactement.

RECHERCHES SUR L'ACIDE OXALIQUE DANS LA VÉGÉTATION;

PAR MM. BERTHELOT ET ANDRÉ.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

ÉTUDE DE DIVERSES PLANTES.

Dans le présent Mémoire nous nous proposons de présenter les résultats obtenus par l'étude systématique du développement de quelques espèces choisies, savoir le *Chenopodium quinoa*, l'*Amarantus caudatus*, le *Mesembryanthemum cristallinum* et le *Rumex acetosa*, pendant l'année 1885, ainsi que les analyses faites sur l'*Oxalis*

stricta. Nous y avons joint, en 1886, la *Tomate* (*Solanum lycopersicum*) et le *Piment* (*Capsicum annuum*).

Ces plantes présentent des conditions fort diverses et choisies à dessein. En effet, le jus du *Rumex acetosa* est toujours fortement acide; le jus des pieds de Tomate et de Piment a offert aussi un caractère acide; tandis que celui du *Mesembryanthemum cristallinum*, plante grasse, particulièrement aqueuse, est neutre aux débuts : mais il devient acide pendant le cours de la végétation; les jus du *Chenopodium quinoa* et de l'*Amarantus caudatus* n'ont offert, au contraire, qu'une acidité nulle ou très faible. Ces plantes contrastent, d'ailleurs, par la répartition des oxalates solubles et insolubles : les derniers sels étant prédominants à toute époque et dans toutes les parties de la plante dans l'*Amarantus caudatus*, la Tomate et le Piment; tandis que dans le *Mesembryanthemum cristallinum*, à la fin de la végétation, presque tout l'acide oxalique est sous forme de sels solubles. Dans la plupart de ces espèces et à toute époque, les oxalates sont surtout abondants dans la feuille, qui paraît être le siège ordinaire de leur formation : formation corrélative de celle des principes albuminoïdes, comme nous le démontrerons.

Voici la marche suivie dans notre étude.

On étudie chaque espèce végétale, depuis la graine jusqu'à la fin de la saison, pendant les phases principales de son développement. Presque toutes, d'ailleurs, sont annuelles, à l'exception du *Rumex acetosa*, qui est vivace. Un petit champ est ensemencé avec cette espèce; ou bien, au besoin, on sème sur couches et l'on repique sur le terrain. Aux époques choisies, on prélève un certain nombre de pieds que l'on arrache et que l'on met en œuvre sans retard, par une analyse méthodique.

Cette analyse se compose de deux parties : l'une générale, commune à la recherche de tous les principes; l'autre spéciale à l'acide oxalique.

Analyse générale. — A cet effet, on pèse plusieurs

pieds ensemble et l'on en déduit le poids moyen d'un seul pied, à l'état humide. On les partage ensuite en racine, tige, feuilles (en distinguant au besoin les pétioles et grosses nervures), fleurs ou plutôt inflorescences et plus tard fruits. Chacune de ces parties est pesée exactement, sans aucun retard, à l'état humide et l'on en dessèche un échantillon à l'étuve à 100° : ce qui fait connaître le poids de chaque partie à l'état sec. En faisant la somme, on obtient le poids total du végétal sec et humide.

Les matières sèches sont ensuite incinérées et l'on détermine :

1° Le poids total des cendres;

2° Le poids des cendres solubles dans l'eau;

3° Le poids des cendres insolubles dans l'eau et solubles dans l'acide chlorhydrique étendu;

4° Le poids des cendres insolubles dans cet acide.

Les cendres solubles sont assimilées au carbonate de potasse, qui en forme d'ailleurs la fraction principale.

La partie insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, est assimilée au carbonate de chaux.

Enfin, la partie insoluble dans cet acide est assimilée à la silice.

Ces désignations sommaires, relatives au partage du végétal en systèmes d'organes distincts et au dosage des cendres, suffisent sinon pour un examen spécial et détaillé, du moins pour l'étude générale et comparative des plantes. Pour plus de renseignements à cet égard, nous renverrons à nos Mémoires sur la formation des azotates dans les végétaux, où cette méthode est exposée longuement (6e série, t. VIII, p. 8). Elle doit être employée, d'ailleurs, dans toute recherche sur un principe immédiat déterminé, parce qu'elle concourt à en définir la proportion et le mode de formation dans la plante.

Analyse spéciale. — Tandis que la détermination de l'eau, des cendres, etc., se poursuit, et sans en attendre les résultats, on procède à l'extraction et au dosage de

l'acide oxalique, dans chacune des portions de la plante, traitée séparément, à l'état frais et au moment le plus rapproché possible de celui où elle a été séparée du sol. Les procédés relatifs à ce nouveau problème ont été exposés dans le Mémoire précédent.

On obtient ainsi tout un ensemble de résultats, qui définissent à la fois la marche générale de la végétation dans chacune des espèces végétales examinées, et la formation de l'acide oxalique en particulier.

Ce sont ces résultats que nous allons exposer et discuter comparativement.

I. — Rumex acetosa (Oseille).

Cette plante a été étudiée, depuis la graine jusqu'à la fin de la saison, en 1885. Elle est remarquable à un double titre, par son acidité propre et par son usage dans l'alimentation.

1. *Graines, ou plutôt fruits secs.*

8gr ont fourni 0gr,004 d'acide oxalique, soit 0,05 pour 100.

2. 8 *juin* 1885. — *Débuts de la végétation.*

1 pied sec pèse.... 0gr,0472 Eau pour 100 parties ... 837

		En centièmes.
	gr	
Acide oxalique, $C^4H^2O^8$ (sels solubles)....	0,0024	5,1
» » » (sels insolubles) .	0,0041	8,8
	0gr,0065	13,9

(Acide libre non dosé.)

L'acide oxalique [1] forme, à ce moment, le septième du poids total.

Le précipité obtenu était bien de l'oxalate de chaux. Nous l'avons vérifié sur ce sel régénéré des sels insolubles

[1] Calculé avec son eau substituable par les bases, c'est-à-dire $C^4H^2O^8 = 90$.

et traité par l'acide sulfurique concentré. On a fait le vide dans le ballon et recueilli la totalité des gaz (*voir* p. 297). On a trouvé par expérience que le volume de l'acide carbonique dégagé était précisément égal au volume de l'oxyde de carbone recueilli simultanément : relation caractéristique de l'acide oxalique.

La dose des matières minérales est considérable et répartie comme il suit, après incinération :

Cendre totale....................	0gr,0098; soit	20,76 centièmes
CO^3K et sels solubles dans l'eau (1).	0,0033; soit	7,0 »
CO^3Ca et sels solubles dans HCl....	0,0045; soit	9,5 »
Silice et matières insolubles dans HCl..........................	0,0020; soit	4,2 »

Ces proportions de base sont telles qu'elles ne pourraient saturer la totalité de l'acide oxalique, tant soluble qu'insoluble. Il existait donc dans la plante une partie de l'acide à l'état libre. En effet, les sels solubles, calculés comme carbonate de potasse, neutraliseraient 3,8 d'acide oxalique, au lieu de 5,1; et les sels insolubles, calculés comme carbonate de chaux, neutraliseraient 6,6 du même acide, au lieu de 8,8. Il y a donc un quart environ de l'acide qui doit demeurer libre.

3. 26 *juin*. — *Végétation active*.

	Poids des différentes parties de la plante sèche.		
	Poids absolu.	Poids relatif.	Eau pour 100 parties sèches.
Racines....................	0gr,073	16,1	439
Pétioles et grosses nervures.	0,131	29,5	949
Limbes....................	0,242	54,4	1009
1 pied total.........	0gr,446	100,0	898

(1) Ces sels renferment aussi des phosphates et autres corps.

Proportion de l'acide oxalique.

	Acide libre (¹) pour 100 parties de chaque portion de la plante sèche.	Acide oxalique absolu soluble.	insoluble.	total.
Racines..........	0,75	traces	gr 0,0031	gr 0,0031
Pétioles et grosses nervures.......	5,78	gr 0,0030	0,0106	0,0136
Limbes	5,41	0,0162	0,0130	0,0292
1 pied total...	3,68	0gr,0192	0gr,0267	0gr,0459

Proportion de l'acide oxalique.

	Acide oxalique relatif à 100 parties de chaque portion de la plante sèche soluble.	insoluble.	total.
Racines	traces	4,25	4,25
Pétioles et grosses nervures.................	2,30	8,03	10,33
Limbes.................	6,70	5,37	12,07
1 pied total....	4,31	5,97	10,28

L'acide oxalique s'est accru d'une façon absolue, dans le rapport de 1 à 7; mais sa proportion relative, au contraire, a un peu diminué dans la plante, par suite du développement des tissus ligneux et des albuminoïdes. Cependant il forme encore le dixième du poids total.

Il abonde surtout dans les feuilles et particulièrement dans les limbes, la racine étant plus pauvre. Les oxalates sont à peu près entièrement insolubles dans cette dernière : ce qui peut s'expliquer par le voisinage des sels calcaires du sol. La dose des oxalates insolubles l'emporte

(¹) Estimé comme acide oxalique, par un essai alcalimétrique des jus filtrés rapidement.

aussi dans les pétioles; même dans les limbes, il y a près de moitié d'oxalates sous forme insoluble.

La formation de ces sels insolubles s'explique dans la racine et dans la tige, où les sels calcaires venus du sol sont arrêtés par l'acide oxalique et deviennent insolubles.

Cependant l'arrêt n'est pas complet, ni la réaction précédente exclusive; autrement la racine et les pétioles ne devraient pas contenir d'oxalates solubles, toutes les fois qu'il se forme encore des oxalates insolubles dans les limbes des feuilles. Or il en est autrement, non seulement dans le *Rumex*, mais dans les autres espèces où la racine renferme souvent une dose sensible d'oxalates solubles, et où il en est de même de la tige, plus distincte et mieux définie dans ces espèces que dans le *Rumex*.

Ceci peut s'expliquer d'ailleurs : soit parce que la formation de l'acide oxalique, prépondérante dans les feuilles, a lieu cependant aussi au sein de toutes les parties de la plante, mais dans des vaisseaux et récipients spéciaux; soit parce qu'il s'y forme des dérivés oxaliques éthérés, graduellement décomposables au contact des sels calcaires, conformément à ce que l'on peut observer lorsqu'on met l'éther oxalique en présence d'une dissolution aqueuse de chlorure de calcium.

L'acidité proprement dite est inférieure à celle de l'acide oxalique soluble, dans les limbes du *Rumex;* mais elle la surpasse dans les pétioles, ainsi que dans les racines : ce qui y accuse la présence d'acides autres que l'acide oxalique, particulièrement abondants dans les pétioles; résultat très digne d'intérêt au point de vue de la formation des principes immédiats des végétaux.

Remarquons d'une manière toute spéciale que l'acide libre et soluble des racines est d'ailleurs distinct de l'acide oxalique, ce dernier s'y trouvant entièrement à l'état insoluble.

Ces acides semblent formés pendant la période d'acti-

vité spéciale de la végétation, écoulée depuis la première analyse.

Donnons maintenant l'analyse des cendres et matières minérales, toujours au 26 juin.

Désignation des parties.	1 pied sec		Cendres totales.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids rapporté à 100 parties de la portion de plante.
	gr		gr	
Racines	0,0726	16,3	0,0086	11,84
Pétioles et grosses nervures	0,1313	29,4	0,0256	19,49
Limbes	0,2419	52,3	0,0468	19,34
1 pied total	0gr,4458	100,0	0gr,0810	18,17

	Cendres solubles, CO^3K, etc.		Carbonates insolubles.		Silice, etc.	
	Poids absolu.	Poids en centièmes.	Poids absolu.	Poids en centièmes.	Poids absolu.	Poids en centièmes.
	gr		gr		gr	
Racines	0,0030	4,13	0,0048	6,60	0,0008	1,10
Pétioles, etc.	0,0095	7,23	0,0125	9,52	0,0036	2,74
Limbes	0,0175	7,23	0,0275	11,36	0,0018	0,74
1 pied total	0gr,0300	6,73	0gr,0448	10,05	0gr,0062	1,39

D'après ces analyses, les matières minérales vont en croissant depuis les racines jusqu'aux feuilles, où elles s'accumulent. La richesse relative des pétioles et des limbes est à peu près la même. La répartition des sels solubles dans l'eau est aussi à peu près la même; ces sels étant au minimum dans la racine. Les sels insolubles vont en croissant de la racine au pétiole : puis aux limbes; ce qui prouve que la chaux traverse les deux premiers organes sous forme soluble (sels divers ou oxalate acide).

La silice, au contraire, est arrêtée dans les pétioles et elle est minima dans les limbes.

Ces diverses relations générales ne manquent pas d'intérêt.

Attachons-nous aux relations entre les cendres et les oxalates, telles qu'elles résultent des analyses données plus haut.

Le dosage des cendres montre d'abord que la chaux surpasse celle qui répondrait à l'acide oxalique total dans les racines, lesquelles ne contiennent point, en effet, d'oxalates solubles. Au contraire, la chaux fait défaut dans les pétioles et dans les limbes, par rapport à l'acide oxalique total. Dans les pétioles, elle est à peine supérieure à la dose qui répondrait à l'acide oxalique sous forme insoluble.

Dans les limbes, elle est à peu près double.

Les limbes contiennent donc à la fois des oxalates solubles et des sels calcaires, autres que des oxalates, et à dose presque équivalente. Pour que cette coexistence puisse être expliquée, il est nécessaire d'admettre soit que les sels sont renfermés dans des vaisseaux et cellules distincts; soit qu'ils existent dans les mêmes jus à l'état de sels doubles et de composés éthérés (*voir* p. 314).

4. 27 *septembre* 1885.

Quelques tiges montées à graine. Moyenne de 14 pieds. La mesure exacte du titre acide offre de grandes difficultés, à cause de la coloration des jus.

	Poids des différentes parties de la plante sèche.		Eau
	Poids absolu.	Poids relatif.	pour 100.
Racines	gr 4,145	60,0	196
Tiges et pétioles	1,768	25,5	950
Feuilles (limbes)	1,001	14,5	877
Plante totale	6gr,914	100,0	488

Proportion de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu		
	soluble.	insoluble.	total.
	gr	gr	gr
Racines................	0,0022	0,0683	0,0705
Tiges et pétioles........	0,0745	0,0288	0,1033
Feuilles (limbes)........	0,0380	0,0067	0,0447
Plante totale.......	0gr,1147	0gr,1038	0gr,2185

	Acide oxalique relatif à 100 parties de chaque portion de plante sèche		
	soluble.	insoluble.	total.
Racines..................	0,05	1,65	1,70
Tiges et pétioles..........	4,21	1,63	5,84
Feuilles (limbes)..........	3,79	0,67	4,46
Plante totale..........	1,65	1,51	3,16

Le poids absolu de l'acide oxalique a continué à croître pendant cette période de la vie, mais dans une proportion moindre que celui de la plante ; de telle sorte que le poids relatif de l'acide, à ce moment de la végétation, n'est plus que le tiers de ce qu'il était en juin et le quart du début. Cette baisse a eu lieu surtout dans les racines et dans les limbes ; les pétioles n'ayant diminué que de moitié. La racine ne renferme guère que des oxalates insolubles. Mais les oxalates solubles sont devenus prépondérants dans les limbes et les pétioles, par leur richesse en oxalates : ces derniers surpassent même les limbes.

La diminution relative des oxalates, à cette époque de la végétation, répond à celle des cendres ; car celles-ci, aussi bien que les carbonates solubles et insolubles, ont diminué d'environ moitié. Il est clair que ces faits traduisent l'accroissement des tissus ligneux des albuminoïdes et principes immédiats de toute nature de la plante.

Donnons l'analyse des cendres, sous la forme ordinaire.

Parties de la plante.	Plante sèche. Poids absolu.	Plante sèche. Poids relatif.	Cendres totales. Poids absolu.	Cendres totales. Poids relatif.
Racines............	gr 4,1449	59,95	gr 0,2114	5,10
Tiges, pétioles et grosses nervures.	gr 1,7679	25,57	gr 0,2508	14,18
Feuilles (Limbes)..	1,0008	14,48	0,2539	25,36
1 pied total.....	6gr,9136	100,00	0gr,7161	10,35

	Cendres solubles. Poids absolu.	Cendres solubles. Poids relatif.	Carbonates insolubles, etc. Poids absolu.	Carbonates insolubles, etc. Poids relatif.	Silice, etc. Poids absolu.	Silice, etc. Poids relatif.
Racines............	gr 0,0449	1,08	gr 0,1371	3,30	gr 0,0294	0,71
Tiges, pétioles, etc..	0,1373	7,76	0,0640	3,62	0,0495	2,80
Limbes............	0,0557	5,56	0,0916	9,15	0,1066	10,65
1 pied total......	0gr,2379	3,44	0gr,2927	4,23	0gr,1855	2,68

D'après ces nombres, l'accumulation des matières minérales dans les pétioles, et surtout dans les limbes, s'est prononcée de plus en plus : elles y arrivent à une dose énorme, soit le quart du poids total de la matière sèche.

Cependant les sels solubles sont plus abondants dans les pétioles et grosses nervures que dans les limbes. Ils sont peu abondants dans la racine, où les carbonates insolubles et analogues prédominent. Les mêmes sels, au contraire, dominent, ainsi que la silice, dans les limbes : silice et sels terreux existent, d'ailleurs, à dose à peu près égale dans les limbes aussi bien que dans les pétioles. Il en résulte encore une fois que tous ces corps traversent la racine à l'état soluble, sans s'y arrêter : ce qui est surtout digne de remarque pour la silice.

Poursuivons nos comparaisons pour l'acide oxalique.

La chaux est en excès par rapport à l'acide oxalique

dans la racine; cependant il s'y trouve quelque peu d'oxalates solubles. Dans les pétioles et tiges, la chaux ne suffirait pas à tout saturer. Enfin les limbes offrent cette circonstance singulière qu'ils sont à la fois très riches en oxalates solubles et en chaux.

II. — Amarantus caudatus.

Cette plante contient des doses notables d'acide oxalique : la formation de l'acide oxalique dans l'*Am. caudatus* est d'autant plus digne d'intérêt que nous avons étudié sur la même espèce la formation des azotates (ce Recueil, 6e série, t. VIII, 43, 76).

Les jus extraits de la plante sont sensiblement neutres; circonstance qu'il convient de noter; car l'acidité du jus due à un acide fort semblerait peu compatible avec l'existence d'une dose notable d'azotates. En effet, l'acide azotique serait mis à nu en tout ou en partie par l'acide oxalique; en raison du partage des bases déterminé par la formation des oxalates acides, lesquels répondent au maximum thermique. Or, l'acide azotique libre, même en solution très étendue, est réduit peu à peu par les principes sucrés et analogues; il en est ainsi *in vitro* (1), et *a for-*

(1) Nous avions pensé d'abord que cette réaction, opérée à froid par l'acide azotique étendu, devait former à la longue de l'acide oxalique. Toutefois cette formation n'a pas lieu, avec le sucre du moins, ainsi qu'il résulte des expériences suivantes.

0gr,5 de sucre de canne dissous dans 50cc d'eau ont été additionnés de 1cc d'une liqueur renfermant 0gr,100 d'acide azotique, à froid, le 8 juin.

Le même mélange a été préparé le même jour en y ajoutant quelque gouttes de chlorure de calcium dissous.

On fait les deux mêmes essais avec 0gr,5 de sucre, 50cc d'eau, 10cc d'une liqueur contenant 1gr d'acide azotique.

Au bout de deux mois, il ne s'était pas formé d'acide oxalique, ou d'oxalate de chaux dans aucune des quatre liqueurs précédentes.

Il ne s'en est pas manifesté davantage dans une liqueur formée avec 0gr,5 de sucre, 50cc d'eau, 10cc d'acide azotique à 1gr de cet acide, et portée à l'ébullition pendant un moment, puis abandonnée à elle-même à froid pendant deux mois, soit seule, soit avec addition de chlorure de calcium.

tiori dans la plante, avec le concours des actions de cellules et autres phénomènes physiologiques. L'existence simultanée et permanente d'une dose notable des acides azotique et oxalique dans les mêmes organes ne peut donc avoir lieu qu'à la condition que ces deux acides soient saturés. C'est en effet ce que nous avons vérifié sur l'*Amarantus caudatus*.

Ajoutons en outre que les oxalates s'y trouvent surtout à l'état insoluble; c'est-à-dire que la potasse est combinée de préférence avec l'acide azotique, et la chaux avec l'acide oxalique, ainsi qu'on devait s'y attendre.

Voici les analyses faites pendant le cours d'une période annuelle :

1. 18 *juin* 1885. — *Débuts de la floraison.*

	Poids des différentes parties de la plante sèche.		
	Poids absolu.	Poids relatif.	Eau pour 100 parties.
	gr		
Racine...........	0,188	10,5	337
Tige..............	0,599	33,6	717
Feuilles..........	0,808	45,3	487
Inflorescences.....	0,188	10,6	448
1 pied total.....	1gr,783	100,0	545

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu ($C^4H^2O^8$)		
	soluble.	insoluble.	total.
	gr	gr	gr
Racine............	0,0012	0,0059	0,0071
Tige..............	0,0000	0,0418	0,0418
Feuilles...........	0,0043	0,0473	0,0516
Inflorescences......	0,0008	0,0033	0,0041
1 pied total......	0gr,0063	0gr,0983	0gr,1046

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique relatif à 100 parties de chaque portion de plante sèche		
	soluble.	insoluble.	total.
Racine.............	0,61	3,15	3,76
Tige..............	0,00	6,97	6,97
Feuilles...........	0,53	5,86	6,39
Inflorescences......	0,42	1,75	2,17
1 pied total......	0,35	5,51	5,86

On voit que la dose relative des oxalates dans l'*Am. caudatus*; à cette époque, s'élevait à la moitié de celle du *Rumex acetosa;* celle des oxalates insolubles étant à peu près la même.

La répartition des azotates et des oxalates dans l'*Amarantus* est fort différente (*voir* ce Recueil, 6e série, t. VIII, p. 64 et 76). S'ils abondent pareillement dans la tige, par contre les oxalates se trouvent à forte dose dans les feuilles et inflorescences, organes au sein desquels les azotates tendent à disparaître. Ceci accuse un mode de génération distinct et des fonctions physiologiques toutes différentes.

Examinons maintenant les cendres.

			Cendres totales	
Parties de la plante.	1 pied sec.	1 pied sec pour 100.	Poids absolu.	Poids relatif.
Racine.........	gr 0,1877	10,52	gr 0,0302	16,09
Tige...	0,5994	33,62	0,1545	25,77
Feuilles...... .	0,8079	45,32	0,1860	23,02
Inflorescence. ..	0,1879	10,54	0,0339	18,04
1 petit total...	1gr,7829	100,00	0gr,4046	22,69

Les cendres sont très abondantes, surtout dans les tiges et les feuilles (*voir* ce Recueil, 6e série, t. V, p. 538 et 553.)

	Cendres solubles.		Carbonates insolubles.		Silice.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr		gr		gr	
Racines	0,0110	5,86	0,0164	8,73	0,0028	1,49
Tiges	0,0731	12,19	0,0773	12,89	0,0041	0,68
Feuilles	0,0597	7,39	0,0989	12,24	0,0274	3,39
Inflorescences	0,0125	6,65	0,0123	6,54	0,0091	4,84
1 pied total	0,1563	8,76	0gr,0434	2,43	0gr,2049	11,49

Les cendres solubles sont au minimum dans la racine, au maximum dans les tiges; les cendres insolubles sont également maximum dans les tiges et les feuilles. Enfin la silice est au maximum dans les feuilles et les inflorescences.

Si nous rapprochons les dosages des cendres de ceux des oxalates, nous reconnaîtrons que les sels calcaires sont partout plus que suffisants pour saturer l'acide oxalique. La solubilité d'une portion, relativement faible d'ailleurs, de cet acide ne saurait dès lors résulter que de l'existence de certains sels doubles, ou composés éthérés; ou bien encore de ce fait que les sels insolubles et les oxalates solubles sont contenus dans des vaisseaux ou cellules distincts.

2. 24 *juillet* 1885.

Les inflorescences se sont accrues; l'acidité est insensible.

Moyenne de 5 pieds.

	Poids des différentes parties de la plante sèche.			
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids humide.	Eau pour 100 parties.
	gr		gr	
Racine	4,42	7,6	20,0	352
Tige	24,93	42,8	214,0	758
Feuilles	15,16	26,1	95,4	529
Inflorescences	13,68	23,5	70,0	411
1 pied total	58gr,19	100,0	399gr,4	586

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu		
	soluble.	insoluble.	total.
	gr	gr	gr
Racine	0,034	0,198	0,232
Tige	0,039	1,384	1,423
Feuilles	0,091	1,193	1,284
Inflorescences	0,017	0,271	0,288
1 pied total	0gr,181	3gr,046	3gr,227

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique relatif à 100 parties des différentes parties de la plante sèche		
	soluble.	insoluble.	total.
Racine	0,76	4,50	5,26
Tige	0,15	5,55	5,70
Feuilles	0,60	8,86	8,46
Inflorescences	0,12	1,98	2,10
1 pied total	0,31	5,23	5,54

L'acide a crû à peu près proportionnellement au poids de la plante et il est devenu trente fois aussi considérable. Mais il existe toujours à l'état insoluble, sauf une petite fraction. Cette petite dose soluble se rencontre d'ailleurs dans toutes les parties du végétal ; mais elle est minimum dans la tige, ce qui montre bien que là n'est pas le siège de la formation des oxalates. Ceux-ci, en effet, doivent se former d'abord dans un milieu liquide, c'est-à-dire à l'état soluble.

Leur proportion relative est maximum dans la tige. Au contraire, c'est la racine qui contient dans cette plante le maximum de carbonates (0,65 CO^2), dont les deux tiers insolubles (ce Recueil, 6e série, t. X, p. 95).

Parties de la plante.	Plante sèche.		Cendres totales.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr		gr	
Racines	4,418	7,59	0,6843	15,48
Tiges et pétioles .	24,931	42,85	4,9762	19,96
Feuilles (limbes).	15,159	26,05	3,3652	22,19
Inflorescences....	13,678	23,51	1,5004	10,97
1 pied total. ..	58gr,186	100,00	10gr,5261	18,09

	Cendres solubles.		Carbonates insolubles.		Silice.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr		gr		gr	
Racines..........	0,3013	6,82	0,3327	7,53	0,0503	1,13
Tiges...........	3,0341	12,17	1,9172	7,69	0,0249	0,09
Limbes..........	1,4340	9,45	1,8661	12,31	0,0651	0,42
Inflorescences...	0,8467	6,19	0,6442	4,70	0,0095	0,07
1 pied total...	5gr,6161	9,65	4gr,7602	8,18	0gr,1498	0,25

Les cendres sont toujours fort abondantes, malgré le grand accroissement du poids de la plante. Elles sont maximum dans les limbes, minimum dans les inflorescences.

C'est aussi dans les limbes qu'existe la plus forte dose de sels insolubles. Par contre, le poids relatif de la silice a beaucoup diminué, quoique son poids absolu ait continué de croître. A ce moment, elle paraît s'arrêter dans la racine et ne plus parvenir jusqu'aux inflorescences. Cette circonstance accuse un grand changement dans la constitution chimique des liquides de l'Amarante, et peut-être aussi dans la constitution physique des récipients, cellules et vaisseaux, par lesquels s'opère la circulation des liquides.

En ce qui touche les oxalates, la chaux est partout en excès notable par rapport à la dose capable de saturer l'acide oxalique. Les liqueurs étant neutres, ou sensiblement, la portion soluble de cet acide doit circuler, soit à

l'état de sels doubles ou de composés éthérés, soit dans des systèmes de vaisseaux distincts.

3. 17 *septembre*.

Inflorescences très développées. Moyenne de 2 pieds.

	Poids des différentes parties de la plante sèche.			
	Poids absolu.	Poids relatif.	Parties humides.	Eau pour 100 parties.
	gr		gr	
Racines	18,75	4,87	60	220
Tige et pétioles.	135,43	35,18	570	320
Feuilles	48,83	12,68	226	362
Inflorescences..	181,96	47,27	481	164
1 pied total..	384gr,97	100,00	1337gr	247

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu		
	soluble.	insoluble.	total.
	gr	gr	gr
Racines	0,140	0,739	0,879
Tige et pétioles..............	0,484	7,500	7,984
Feuilles	0,096	5,521	5,617
Inflorescences...............	0,364	3,066	3,430
1 pied total...............	1gr,084	16gr,826	17gr,910

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique pour 100 parties de chaque portion de plante sèche			Rapport du poids de l'acide au poids de l'eau	
	soluble.	insoluble.	total.	soluble.	total.
Racines........	0,75	3,94	4,69	273	46
Tige et pétioles.	0,35	5,54	5,89	914	54
Feuilles	0,19	11,31	11,50	1905	31
Inflorescences..	0,19	1,69	1,88	863	87
1 pied total..	0,28	4,38	4,66	882	53

Cette dernière période est remarquable. En effet, le poids absolu de la plante a sextuplé, pendant que celui de l'acide oxalique est demeuré stationnaire, s'il n'a même un peu diminué ; il semble donc que sa formation ait eu lieu principalement pendant la période initiale de la vie de l'*Am. caudatus;* tandis qu'elle aurait cessé pendant le cours de la floraison. L'acide oxalique est toujours en presque totalité à l'état insoluble. Sa prédominance dans les feuilles est très accusée, toujours en opposition avec la formation des azotates.

	1 pied sec.		Cendres totales.	
Parties de la plante.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr		gr	
Racines	18,75	4,87	2,8612	15,26
Tiges et pétioles	135,43	35,18	24,7701	18,29
Feuilles (Limbes)	48,83	12,68	12,2026	24,99
Inflorescences	181,96	47,27	18,4871	10,16
1 pied total	384gr,97	100,00	58gr,3210	15,15

	Cendres solubles.		Carbonates insolubles.		Silice, etc.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr		gr		gr	
Racines	1,1025	5,88	1,3687	7,29	0,3900	2,08
Tiges et pétioles	13,0148	9,61	11,4845	8,48	0,2708	0,20
Limbes	3,4230	7,01	8,1546	16,69	0,6250	1,28
Inflorescences	10,8084	5,94	5,8591	3,22	1,8196	1,00
1 pied total	28gr,3487	7,36	26gr,8669	6,98	3gr,1054	0,80

Les cendres sont abondantes, maxima dans les limbes, minima dans les inflorescences. Les matières solubles abondent dans les tiges; les carbonates insolubles surtout dans les limbes. La silice est maximum dans la racine; mais elle existe aussi à dose sensible dans les autres parties, sauf les tiges.

En ce qui touche l'acide oxalique, les sels calcaires sont

toujours en grand excès : ce qui donne lieu aux mêmes observations que précédemment.

III. — Chenopodium quinoa.

Cette plante fournit des sucs sensiblement neutres ; mais elle ne contient guère d'azotates. Les oxalates solubles y sont abondants.

1. 18 *mai* 1885.

Acidité insensible.

1 pied sec 0gr,6752
Eau pour 100 parties 814

	Poids.	En centièmes.
	gr	
Acide oxalique ($C^4H^2O^8$) des sels solubles...	0,00576	1,21
» » des sels insolubles.	0,01281	2,69
	0gr,01857	3,90

On a déterminé les matières minérales par incinération ménagée.

Voici les résultats obtenus, rapportés à 100 parties de plante sèche (*voir*, sur le procédé d'analyse et la signification des diverses données, ce Recueil, 6e série, t. V, p. 398 et 410).

CO^3K, etc., et sels solubles dans l'eau	gr 0,081,	soit 17,0 centièmes.
CO^3Ca, etc., et sels solubles dans HCl	0,0402,	soit 8,5 centièmes.
Silice, etc., et matières insolubles dans l'acide chlorhydrique	0,0004,	soit 0,1 centième.
Cendre totale	0,122,	soit 25,6 centièmes.

La plante est très riche en cendres, comme il arrive en général aux débuts de la végétation.

On voit que l'acide oxalique ne saturait qu'une faible fraction des bases. La chaux était double de la dose nécessaire pour changer tout l'acide oxalique en sel calcaire : ce qui

montre que les oxalates solubles constatés par l'analyse n'ont rencontré sur leur trajet dans la plante qu'une portion de cette chaux : nous voulons dire dans des conditions où peut s'opérer la double décomposition saline qui forme l'oxalate de chaux.

2. 12 *juin* 1885.

Végétation active. Avant floraison.

	Poids des différentes parties de la plante sèche.		
	Poids absolu.	Poids relatif.	Eau pour 100 parties.
	gr		
Racine	0,501	11,1	208
Tige	2,002	44,4	681
Feuilles	1,919	42,5	496
Inflorescences	0,091	2,0	538
1 pied total	4^{gr},513	100,0	547

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu		
	soluble.	insoluble.	total.
	gr	gr	gr
Racine	0,00495	0,00899	0,01394
Tige	0,01766	0,05522	0,07288
Feuilles	0,07918	0,01193	0,09111
Inflorescences	»	»	0,00393
1 pied total	0^{gr},10179	»	0^{gr},18186

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique relatif à 100 parties de chaque portion de plante sèche		
	soluble.	insoluble.	total.
Racine	0,98	1,80	2,78
Tige	0,88	2,76	3,64
Feuilles	4,12	0,62	4,74
Inflorescences	non dosé.	»	4,29
1 pied total	2,25	»	4,02

D'après ces nombres, l'acide oxalique total a crû, pendant la première période de la végétation, proportionnellement au poids de la plante elle-même. Il y existe pour moitié à l'état de sel soluble. Mais sa répartition est fort inégale dans les diverses parties.

Son poids absolu maximum est dans la feuille; la tige vient ensuite; les racines et les inflorescences en dernier lieu. Cependant les poids relatifs ne diffèrent pas beaucoup dans la tige, les inflorescences et les feuilles, tout en étant maxima dans les feuilles. C'est surtout dans la feuille que se trouvent les oxalates solubles. Ils y renferment les sept huitièmes de l'acide total; tandis que dans la tige, les oxalates insolubles sont plus abondants et forment les trois quarts du total. La tige contient aussi des carbonates, principalement insolubles (*voir* ce Recueil, 6[e] série, t. X, p. 90).

Ces résultats peuvent se traduire de la manière suivante. L'acide oxalique se forme principalement dans la feuille; tandis que les bases, telles que la chaux, susceptibles de former des oxalates insolubles, sont extraites du sol par la racine, sous forme de sels solubles, et pénètrent successivement dans les diverses parties de la plante.

Voici l'analyse des cendres.

	1 pied sec.		Cendres totales.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr		gr	
Racines	0,5011	11,1034	0,0640	12,77
Tiges	2,0019	44,3586	0,4396	21,95
Feuilles.........	1,9186	42,5127	0,4190	21,83
Inflorescences....	0,0914	2,0253	0,0177	19,36
1 pied total...	4gr,5130	100,0000	0gr,9403	20,83

	Cendres solubles (CO^3K, etc.).		Carbonates insolubles, etc.		Silice, etc.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
	gr		gr		gr	
Racines........	0,0356	7,11	0,01630	3,24	0,01210	2,41
Tiges..........	0,3109	15,53	0,12510	6,25	0,00360	0,17
Feuilles........	0,2195	11,44	0,19300	10,06	0,00650	0,33
Inflorescences...	0,0139	15,20	0,00341	3,73	0,00039	0,42
1 pied total...	0gr,5799	12,85	0gr,33781	7,48	0gr,02259	0,50

Les cendres sont fort abondantes, surtout dans les tiges et les feuilles; elles sont minima dans la racine. La partie minérale soluble est maximum dans la tige, minimum dans la racine. Les carbonates insolubles sont également minima dans la racine, maxima dans les limbes des feuilles.

La silice est maximum dans les racines et elle arrive à peine dans les autres régions de la plante.

Enfin, d'après l'analyse des cendres de cette plante, les sels calcaires dans la tige (6,2 centièmes) et dans les feuilles (10,1 centièmes) seraient en excès sur la proportion nécessaire pour rendre l'acide oxalique insoluble; tandis que dans l'inflorescence (3,7 centièmes) ils feraient au contraire défaut. De là des remarques analogues à celles qui ont été faites plus haut pour les Amarantes.

3. 17 *juillet* 1885.

Floraison (moyenne de 3 pieds).

	Poids des différentes parties de la plante sèche.		Eau pour 100 parties.
	Poids absolu.	Poids relatif.	
	gr		
Racines..................	7,217	9,0	246
Tiges.....................	46,818	58,3	476
Feuilles..................	19,915	21,0	471
Inflorescences............	9,350	11,7	488
1 pied total...........	80gr,300	100,0	455

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu		
	soluble.	insoluble.	total.
	gr	gr	gr
Racines	0,072	0,033	0,105
Tiges	0,249	1,479	1,728 (1)
Feuilles	0,921	1,247	2,168
Inflorescences	0,451	0,202	0,653
1 pied total	1gr,693	2gr,961	4gr,654

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique relatif à 100 parties de chaque portion de plante sèche		
	soluble.	insoluble.	total.
Racines	1,00	0,45	1,45
Tiges	0,53	3,16	3,69 (1)
Feuilles	5,44	7,37	12,81
Inflorescences	4,56	2,42	6,98
1 pied total	2,10	3,69	5,79

L'acide oxalique s'est accru dans la plante : non seulement par son poids absolu, qui est devenu près de cinquante fois aussi considérable, mais aussi par son poids relatif, lequel a augmenté de près de moitié.

Au point de vue de sa répartition, l'acide oxalique se trouve encore maximum dans les feuilles, comme poids absolu et plus encore comme poids relatif. Les tiges, qui en contiennent un poids absolu voisin de celui des feuilles,

(1) Un second dosage a été fait, en opérant l'extraction des gaz de la décomposition de l'oxalate de chaux au moyen du vide, au lieu de recourir à un courant d'acide carbonique (*voir* p. 297). On a obtenu :

Acide oxalique total	3gr,53	au lieu de	3gr,69
Soit en poids	1,65	»	1gr,73

ce qui concorde suffisamment.

sont bien plus faibles au point de vue relatif; ceci contraste avec les carbonates, qui existent surtout dans la tige (0,3 centièmes). Au point de vue des oxalates, les fleurs surpassent la tige, tandis que les racines sont minima.

Tous ces faits confirment et accentuent la formation de l'acide oxalique dans les feuilles. On remarquera que les oxalates solubles deviennent relativement de plus en plus abondants, lorsque l'on passe de la tige à la feuille, et de celle-ci aux inflorescences.

Cependant les sels calcaires ne font défaut dans aucune de ces parties, d'après nos analyses spéciales des cendres. C'est toujours dans la tige que les oxalates insolubles prédominent; la racine, siège de l'absorption initiale des sels calcaires, ne présente cependant pas une accumulation anormale d'oxalate de chaux.

Voici en effet les analyses de cendres :

Désignation des parties.	1 pied sec.		Cendres totales.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
Racines	gr 7,2175	8,98	gr 0,6235	8,63
Tiges et pétioles	46,8180	58,30	6,6949	14,29
Feuilles (limbes)	16,9146	21,06	4,1829	24,73
Inflorescences	9,3500	11,66	1,8597	19,89
1 pied total	80gr,3001	100,00	13gr,3610	16,63

	Cendres solubles (CO^3K, etc.).		Carbonates insolubles, etc.		Silice.	
	Poids. absolu.	Poids. relatif.	Poids. absolu.	Poids. relatif.	Poids. absolu.	Poids. relatif.
Racines	gr 0,4142	5,74	gr 0,1220	1,69	gr 0,0873	1,20
Tiges	4,4102	9,42	2,2379	4,77	0,0468	0,09
Limbes	2,2107	13,07	1,9198	11,35	0,0524	0,30
Inflorescences	1,4100	15,08	0,4077	4,36	0,0420	0,44
1 pied total	8gr,4451	10,51	4gr,6874	5,83	0gr,2285	0,28

Les remarques auxquelles donnent lieu ces analyses sont les mêmes que pour celle du 12 juin, sauf un certain appauvrissement relatif des tiges en sels solubles.

Observons enfin que la dose des oxalates insolubles dans la feuille est beaucoup plus forte que lors de la période précédente; comme si les oxalates solubles, produits moins rapidement dans les différentes parties de la plante qu'aux débuts, avaient eu plus de temps pour réagir sur les sels calcaires contenus dans les mêmes parties de la plante, où ils les rencontrent par diffusion et endosmose.

Arrivons maintenant au terme de la végétation.

4. 14 *septembre* 1885.

Feuilles jaunies; tiges desséchées, fructification avancée. Moyenne de 4 pieds. Réaction acide insensible dans les différentes parties.

	Poids des différentes parties de la plante sèche.		1 pied humide.	Eau pour 100.
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids relatif.	
	gr			
Racines	7,98	15,3	11,25	41
Tiges et pétioles	26,55	51,0	73,75	177
Feuilles (limbes et nervures)	2,43	4,7	11,375	368
Inflorescences	15,08	29,0	42,50	181
1 pied total	52gr,04	100,0	138gr,87	166

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu		
	soluble.	insoluble.	total.
	gr	gr	gr
Racines	0,0274	0,0318	0,0592
Tiges et pétioles	0,0608	0,6786	0,7394
Feuilles (limbes et nervures)	0,0941	0,2383	0,3324
Inflorescences	0,2588	0,5306	0,7894
1 pied total	0gr,4411	1gr,4793	1gr,9204

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique relatif à 100 parties de chaque portion de plante sèche			Rapport du poids de l'acide pris comme unité au poids de l'eau.	
	soluble.	insoluble.	total.	Acide soluble.	Acide total.
Racines	0,34	0,40	0,74	120	55
Tiges et pétioles	0,22	2,56	2,78	804	63
Feuilles (limbes et nervures)	3,87	9,80	13,67	95	27
Inflorescences	1,71	3,52	5,23	105	34
1 pied total	0,84	2,84	3,68	197	45

Pendant cette dernière période, le poids absolu de l'acide oxalique a diminué, aussi bien que son poids relatif; ce dernier tombant même un peu au-dessous du point de départ.

Quant à la répartition, le maximum absolu est dans les inflorescences, puis viennent les tiges. Mais, au point de vue de la richesse relative, les feuilles l'emportent toujours; les inflorescences venant ensuite, la tige après, la racine en dernier lieu et pour un chiffre remarquablement faible.

Les oxalates insolubles ont beaucoup augmenté, comme proportion relative. Dans la feuille, ils comprennent près des trois quarts de l'acide oxalique et même, dans les inflorescences, ils s'élèvent aux deux tiers. Mais, circonstance étrange, c'est dans la racine que les oxalates solubles forment la dose relative la plus forte du total des oxalates. Ceci concourt à montrer que, vers la fin de la végétation, la racine ne prend presque plus rien au sol, qui est, en définitive, la source des sels calcaires.

Voici l'analyse des cendres :

Désignation des parties.	1 pied sec. Poids absolu.	Poids relatif.	Cendres totales. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr		gr	
Racines	7,98	15,33	0,2394	3,00
Tiges et pétioles	26,55	51,02	3,3745	12,71
Feuilles (limbes)......	2,43	4,67	0,6345	26,10
Inflorescences.........	15,08	28,98	2,0207	13,39
1 pied total.........	52gr,04	100,00	6gr,2690	12,04

	Cendres solubles (CO^3K, etc.). Poids absolu.	Poids relatif.	Carbonates insolubles, etc. Poids absolu.	Poids relatif.	Silice, etc. Poids absolu.	Poids relatif.
	gr		gr		gr	
Racines	0,0791	0,99	0,1021	1,28	0,0582	0,73
Tiges, etc.	1,9435	7,32	1,4151	5,33	0,0159	0,06
Limbes...........	0,2600	10,69	0,3727	15,33	0,0017	0,07
Inflorescences.....	1,4085	9,33	0,5881	3,89	0,0241	0,16
1 pied total.....	3gr,6911	7,09	2gr,4780	4,76	0gr,0999	0,19

Le poids absolu des matières minérales est moindre pour cet échantillon que dans l'analyse précédente; de même que celui de la plante, d'ailleurs. Mais ce poids a varié suivant des proportions très différentes suivant les régions du végétal. Les feuilles surtout renferment bien moins de matière minérale; mais cela résulte de ce que leur poids absolu est bien plus faible : car la dose relative des cendres y a peu varié. Les inflorescences sont plus pauvres en sels solubles, tandis que les poids relatifs des carbonates insolubles ont peu changé. La silice demeure toujours confinée dans la racine.

En ce qui touche l'acide oxalique, les sels calcaires sont, comme toujours, en excès théorique, par rapport à la dose équivalente à cet acide.

IV. — Oxalis stricta.

Une seule expérience a été faite sur cette espèce, au début de la végétation.

Oxalis stricta. – 26 mai.

		Eau pour 100 parties de matière sèche.
1 pied sec........	0gr,0826	466

Acide oxalique		
soluble.	insoluble.	total.
0gr,00225	0gr,00102	0gr,00317
ou	ou	ou
2,72 centièmes	1,11 centièmes	3,83 centièmes

On a trouvé :

Cendre totale.....................	0,0147, ou	17,8 centièmes
Carbonate de potasse et sels solubles	0,0037, ou	4,5 centièmes
Carbonate de chaux, etc...........	0,0048, ou	5,8 centièmes
Silice, etc........................	0,0062, ou	7,5 centièmes

La dose de la silice est considérable; la dose des sels calcaires, plus que suffisante pour amener tout l'acide oxalique à l'état insoluble.

Les expériences n'ont pas été poursuivies sur cette espèce.

V. — Avena sativa (Avoine).

21 *juillet*.

178 pieds ont fourni :

	gr	
Racine.........	65	Trace d'acide oxalique.
Tige...........	1170	Trace très appréciable.
Feuilles........	370	Trace.
Épi............	305	Nul.
Total....	1910	

Nous avons fait encore des essais du même genre sur beaucoup d'autres plantes ; mais, d'après nos analyses, la diffusion de l'acide oxalique dans le règne végétal n'a pas été trouvée à peu près universelle, contrairement à ce que nous avons reconnu pour l'acide azotique.

VI. — Solanum lycopersicum (Tomate).

1. La plante a été semée sous châssis le 21 avril. Le 15 mai elle n'était pas encore repiquée.

Moyenne de 11 pieds, analysés le 15 *mai*.

Un pied humide.	Un pied sec.	Eau pour 100.
0gr,9351	0gr,0762	1127

Acide oxalique.

Poids d'un pied sec.	Acide oxalique. Poids absolu: soluble.	Acide oxalique. Poids absolu: insol.	Acide oxalique. Poids absolu: total.	Acide oxalique rapporté à 100 parties: soluble.	Acide oxalique rapporté à 100 parties: total.	Rapport du poids de l'acide pris comme unité au poids de l'eau: solub.	Rapport du poids de l'acide pris comme unité au poids de l'eau: total.	Titre acide de jus aqueux (1): absolu.	Titre acide de jus aqueux (1): en centièmes de la matière sèche.
0gr,0762	traces	»	0gr,0011	traces	1,44	»	782	0gr,0014	1,83

L'acide oxalique existe surtout à l'état insoluble dans cette plante. Quant à l'acide soluble qui donne sa réaction à la sève, il est distinct de l'acide oxalique.

Les cendres n'ont pas été dosées dans cette espèce.

(1) Évalué comme acide oxalique.

2. 15 *juin* 1886 (Moyenne de 47 pieds).

Proportion relative des différentes parties de la plante.

	Un pied. Poids absolu humide.	Un pied. Poids relatif sec.	1 pied sec pour 100.	Eau pour 100 parties de chaque portion.
	gr	gr		
Racine..........	0,4404	0,1009	8,52	336
Tiges et pétioles.	6,7872	0,5178	43,71	1210
Feuilles (limbe)..	4,2234	0,5659	47,77	646
	11gr,4510	1gr,1846	100,00	866

Détermination de l'acide oxalique.

	1 pied sec.	Acide oxalique. Poids absolu soluble.	insoluble.	total.
	gr	gr	gr	gr
Racine........	0,1009	0	0,0012	0,0012
Tige..........	0,5178	0,0007	0,0078	0,0085
Feuilles.......	0,5659	0,0002	0,0071	0,0073
	1gr,1846	0gr,0009	0gr,0161	0gr,0170

	Acide oxalique relatif à 100 p. de chaque portion de la plante sèche soluble.	insoluble.	total.
Racine.............	0	1,19	1,19
Tige..............	0,13	1,51	1,64
Feuilles...........	0,03	1,26	1,29
1 pied total.....	0,07	1,36	1,43

	Rapport du poids de l'acide, pris comme unité, au poids de l'eau soluble.	total.	Titre acide du jus aqueux absolu.	rapporté à 100 p. de matière sèche.
			gr	
Racine..........	0	282	0,0007	0,69
Tiges............	9307	737	0,0118	2,27
Feuilles.........	21533	500	0,0133	2,35 (1)
1 pied total...	12371	605		

(1) Virage incertain.

L'acide se trouve dans toutes les parties de la plante; mais il y est partout presque entièrement insoluble.

La tige et les feuilles en contiennent la plus forte dose; elle est à peu près la même, au point de vue relatif et absolu, dans ces deux régions. Au point de vue relatif, elle est d'ailleurs demeurée la même qu'au début de la végétation, l'acide ayant crû proportionnellement au poids du végétal. Enfin l'acidité du jus est notable; elle est la même aussi dans ces deux parties; mais elle ne représente pas de l'acide oxalique libre. Elle diffère peu d'ailleurs, comme valeur absolue, de ce qu'elle était au début.

3. 13 *septembre* 1886.

Fruits encore verts. Plusieurs feuilles déjà desséchées. Moyenne de quatre pieds.

Proportions relatives des différentes parties de la plante.

Détermination de l'acide oxalique.

	Un pied.			Eau pour 100 parties.
	Poids absolu humide.	Poids absolu sec.	Poids sec pour 100.	
	gr	gr		
Racines.........	12,8750	2,3922	3,06	438
Tiges et pétioles.	142,5000	16,0880	20,59	785
Feuilles (limbes).	50,5000	11,1958	14,34	351
Fruits...........	811,2500	48,4316	62,01	1575
	1017gr,1250	78gr,1076	100,00	1202

Détermination de l'acide oxalique.

	Un pied sec.	Acide oxalique. Poids absolu soluble.	insoluble.	total.
	gr	gr	gr	gr
Racines.........	2,3922	0	0,1286	0,1286
Tiges...........	16,0880	traces.	0,7836	0,7836
Feuilles.........	11,1958	0,0013	0,4131	0,4144
Fruits...........	48,4316	0	0	0
1 pied total....	78gr,1077	0gr,0013	1gr,3253	1gr,3266

	Acide relatif à 100 parties de chaque portion de plante sèche			Rapport du poids de l'acide pris comme unité au poids de l'eau		Titre acide (¹) du jus aqueux.	
	soluble.	insoluble.	total.	soluble.	total.	Poids absolu.	Rapporté à 100 p. de chaque portion sèche.
						gr	
Racines	0	5,37	5,37	0	81	0,0113	0,47
Tiges........	»	4,88	4,88	»	160	0,4964	3,08
Feuilles	0,01	3,69	3,70	35100	948	0,2513	2,24
Fruits........	0	0	0	0	0	2,3454	4,84
1 pied total.	0,002	1,67	1,69	»	711	3gr,1044	

L'acide oxalique demeure jusqu'à la fin sous la forme de sels insolubles; la dose de cet acide, relativement au poids total du végétal, a peu changé. Mais ceci tient au poids considérable des fruits de la plante, lesquels ne contiennent pas d'acide oxalique. En effet, le poids, relatif aussi bien qu'absolu, des oxalates s'est accru, dans la plante proprement dite.

Par suite d'un phénomène exceptionnel dans les plantes, la richesse va en décroissant lentement de la racine à la tige et de la tige aux feuilles.

Enfin l'acide libre du jus existe à dose considérable; comme la couleur et la saveur l'indiquent d'ailleurs, principalement dans le fruit. Mais cet acide n'est pas, circonstance remarquable, de l'acide oxalique.

VII. — Capsicum annuum (Piment).

1. Semé sous châssis le 22 avril et non encore repiqué. 5 juin 1886.

Moyenne de trente-quatre pieds.

Poids de la plante.

Un pied		
humide.	sec.	Eau.
1gr,4705	0gr,2221	562

(¹) Évalué comme acide oxalique.

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique. Poids absolu			Acide oxalique rapporté à 100 parties sèches			Rapport du poids de l'acide pris comme unité au poids de l'eau.	
1 p. sec.	soluble.	insoluble.	total.	soluble.	insol.	total.	soluble.	total.
0gr,2221	0gr,0019	0gr,056	0gr,0075	0,85	2,53	3,386	61	166

La dose des oxalates insolubles l'emporte sur celle des oxalates solubles; quoique ceux-ci existent en proportion notable.

Les cendres n'ont pas été dosées dans cette espèce.

2. 9 *septembre* 1886.

Fruits nombreux, encore verts. On a enlevé seulement les gros fruits, en laissant les fleurs et les très petits fruits adhérents aux tiges. — Moyenne de six pieds.

Poids relatif des différentes portions de la plante.

	Un pied. Poids absolu humide.	Poids absolu sec.	Poids relatif sec.	Eau pour 100 parties de chaque portion de plante.
Racines	gr 14,5000	gr 3,7192	5,25	289
Tiges et pétioles	80,0000	13,6640	19,32	485
Feuilles (limbes)	65,3333	6,0956	8,62	971
Fruits	154,9996	47,2521	66,81	228
	314gr,8329	70gr,7309	100,00	345

Détermination de l'acide oxalique.

	Un pied sec.	Acide oxalique absolu soluble.	insoluble.	total.
	gr	gr	gr	gr
Racines..........	3,7192	0,0027	0,0259	0,0286
Tiges et pétioles.	13,6640	0,0907	0,3185	0,4092
Feuilles (limbes).	6,0956	0,3342	0,2226	1,1116
Fruits...........	47,2521	0,0175	0,0075	0,0250
Pied total....	70gr,7309	0gr,4451	1gr,1293	1gr,5744

	Acide oxalique rapporté à 100 parties de chaque portion sèche: soluble.	insoluble.	total.	Rapport du poids de l'acide pris comme unité au poids de l'eau: soluble.	total.
Racines........	0,07	0,89	0,76	4128	380
Tiges et pétioles.	0,66	2,33	2,99	734	162
Feuilles (limbe).	5,48	12,75	18,23	177	53
Fruits..........	0,03	0,02	0,05	7600	4560
	0,62	1,60	2,22	556	155

	Titre acide du jus aqueux (¹): absolu.	pour 100 parties de chaque portion sèche.
	gr	
Racines............	0,0092	0,24
Tiges et pétioles....	0,0995	0,72
Feuilles (limbes)....	0,1626	2,66
Fruits..............	0,2546	0,53

Dans cette plante l'acide oxalique existe surtout sous forme insoluble ; mais il est, comme dans les autres espèces examinées, principalement abondant dans les feuilles, près d'un tiers s'y trouvant sous forme soluble : nous rentrons ainsi dans la loi générale.

(¹) Estimé comme acide oxalique.

Les fruits n'en contiennent qu'une dose extrêmement faible, comme dans la tomate.

Le jus est partout acide; surtout dans la feuille, où l'acidité répond à la moitié de l'acide oxalique trouvé. Dans les fruits, le titre acide est décuple de l'acide oxalique libre; ce qui montre bien qu'il s'agit d'autres acides végétaux.

VIII. — MESEMBRYANTHEMUM CRISTALLINUM.

Plante grasse. Elle se distingue par ce fait que ses sucs, d'abord neutres, deviennent plus tard acides; elle est remarquable par la dose d'eau énorme contenue dans ses tissus. Enfin elle contient les oxalates sous les deux formes soluble et insoluble, à dose comparable.

1. La graine, très petite, n'a pas fourni d'oxalates (sur $1^{gr},427$).

2. 18 *mai.* — *Acidité nulle.*

1 pied sec....... $0^{gr},0189$. Eau pour 100...... 2,385.

Acide oxalique : soluble, 5,6; insoluble, 4,45. Total, 10,05 centièmes de la plante sèche.

Cendres : CO^3K, $0^{gr},0053$ ou 28,2 centièmes; CO^3Ca, $0^{gr},0009$ ou 4,6 centièmes; SiO^2, $0^{gr},0001$ ou 0,5. Total $0^{gr},0063$ ou 33,3 centièmes de la plante sèche.

3. 9 *juin.* — *Acidité insensible.*

Proportion relative des différentes parties de la plante.

	Plante sèche. Poids absolu.	Plante sèche. Poids relatif.	Eau pour 100 parties de chaque portion sèche.
Racines..............	$0^{gr},044$	32	294
Tige et feuilles........	$0^{gr},607$	68	2524
1 pied total.........	$0^{gr},651$	100	2373

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu		
	soluble.	insoluble.	total.
Racines...........	non dosé.	trace.	»
Tige et feuilles ...	0^{gr},048	0^{gr},010	0^{gr},058
1 pied total.....	0^{gr},048	0^{gr},010	0^{gr},058

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique relatif à 100 parties de chaque portion de la plante sèche		
	soluble.	insoluble.	total.
Racines................	non dosé.	»	trace.
Tiges et feuilles........	7,9	1,6	9,5
1 pied total..........	7,9	1,6	9,5

La dose des oxalates solubles est ici prépondérante. Il y en a partout; mais la plus forte dose est dans les feuilles.

Voici l'analyse des cendres :

			Cendres totales.	
Désignation des parties.	1 pied sec.	1 pied sec pour 100.	Poids absolu.	Poids relatif.
Racines.........	0^{gr},0443	6,7966	0^{gr},0066	14,89
Tiges et feuilles.	0 ,6075	93,2034	0 ,2400	39,50
1 pied total...	0^{gr},6518	100,0000	0^{gr},2466	37,83

	Cendres soluble (CO^3K).		Carbonates insolubles, etc.		Silice.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
Racines........	0^{gr},0026	5,86	0^{gr},0027	7,09	0^{gr},0013	2^{gr},93
Tiges et feuilles.	0^{gr},2062	33,94	0^{gr},0299	4,92	0^{gr},0039	0^{gr},64
1 pied total..	0^{gr},2088	32,03	0^{gr},0326	5,00	0^{gr},0005	0^{gr},79

Dans cette plante, qui est extrêmement aqueuse, la proportion des cendres est énorme par rapport à la matière organique. Elles sont formées surtout de sels solubles. La silice n'est notable que dans la racine.

L'abondance des sels alcalins répond à celle des oxalates solubles; quoique la plante renferme une dose de chaux triple à peu près de celle qui peut être contenue dans les oxalates insolubles. Ceci accuse bien la diversité dans la répartition de cet alcali au sein de la plante. La richesse en potasse de celle-ci est d'ailleurs remarquable.

4. 8 *juillet.*

Le suc est devenu acide, mais avec une répartition très inégale. En effet, cette acidité est nulle dans les racines; manifeste dans les tiges, soit

$0^{gr},015$, ou 0,37 centième,

et surtout marquée dans la feuille, soit

$0^{gr},176$, ou 2,03 centièmes [1].

Ces résultats traduisent bien le travail de formation de l'acide oxalique, sous l'influence de la fonction chlorophyllienne.

Proportion relative des différentes parties de la plante.

	Plante sèche.		
	Poids absolu.	Poids relatif.	Eau.
Racines..........	$0^{gr},446$	3,39	208
Tiges	4,053	30,85	1834
Feuilles	8,637	65,76	2685
1 pied total....	$13^{gr},136$	100,00	2338

(1) Virage final incertain.

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu		
	soluble.	insoluble.	total.
	gr	gr	gr
Racines	0,0064	0,0072	0,0136
Tiges	0,0575	0,0672	0,1247
Feuilles	0,5111	0,2871	0,7982
1 pied total......	0gr,5750	0gr,2915	0gr,8365

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique relatif à 100 parties de chaque portion de la plante sèche.		
	soluble.	insoluble.	total.
Racines...........	1,44	1,60	3,04
Tiges	1,41	1,66	3,07
Feuilles	5,91	3,33	9,24
1 pied total.....	4,37	1,98	6,35

On voit par là qu'il existe à la fois des oxalates solubles et des oxalates insolubles : la feuille est le siège principal des uns et des autres. En outre, les oxalates solubles y prédominent, aussi bien que l'acide libre.

Voici l'analyse des cendres :

Désignation des parties.	1 pied sec. Poids absolu.	1 pied sec. En centièmes.	Cendres. Poids absolu.	Cendres. Poids rapporté à 100 parties de chaque portion.
	gr		gr	
Racines..........	0,4457	3,39	0,0546	12,25
Tiges	4,0532	30,85	1,4996	36,99
Feuilles	8,6375	65,76	3,3479	38,76
1 pied total....	13gr,1364	100,00	4gr,9021	37,31

	Cendres solubles CO^3K, etc.		Carbonates insolubles.		Silice, etc.	
	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.	Poids absolu.	Poids relatif.
Racines........	gr 0,0225	5,04	gr 0,0204	4,58	gr 0,01178	2,62
Tiges..........	1,3189	32,54	0,1674	4,13	0,0133	0,32
Feuilles	2,9135	33,73	0,3584	4,14	0,0760	0,88
1 pied total ..	4gr,2549	32,39	0gr,5462	4,15	0gr,1010	0,76

La dose des matières salines est toujours énorme, car il s'élève à plus de moitié du poids des éléments organiques proprement dits. Cet excès est propre d'ailleurs à la tige et aux feuilles, la racine étant trois fois moins riche.

En outre, la majeure partie, les neuf dixièmes de la matière minérale, existe sous forme de sels solubles dans cette plante ; à l'exception de la racine où les sels solubles ne forment qu'un peu moins de moitié de la matière minérale. La silice d'ailleurs n'existe guère que dans la racine à dose un peu notable, quoiqu'elle ne fasse pas absolument défaut dans les autres organes.

Ces diverses circonstances sont caractéristiques, d'autant plus qu'elles coïncident avec la grande abondance de l'eau dans les tissus du *Mesembryanthemum cristallinum*.

D'après l'analyse des cendres, la chaux surpasse la dose nécessaire pour rendre tous les oxalates insolubles dans les racines et la tige. Même dans la feuille, elle est supérieure à celle des oxalates réellement insolubles. Ceci, on le répète, accuse nettement des actions spécifiques déjà signalées et qui tiennent, soit à la séparation anatomique des organes qui contiennent les oxalates et les sels calcaires; soit à la dissimulation chimique de l'acide oxalique, sous la forme d'acides et composés éthérés.

5. 23 *septembre* 1885.

Quelques fleurs, moyenne de 3 pieds élevés sous châssis.

	Proportion des différentes portions de la plante sèche.			
	Poids absolu.	Poids relatif.	1 pied humide.	Eau.
	gr		gr	
Racines	0,798	3,22	1,67	109
Tiges	15,984	64,19	241,0	1410
Feuilles	8,102	32,59	211,0	2504
1 pied total	$24^{gr},854$	100,00	$453^{gr},7$	1725

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique absolu		
	soluble.	insoluble.	total.
	gr	gr	gr
Racines	0,006	0,004	0,010
Tiges	0,470	0,000	0,470
Feuilles	0,653	0,000	0,653
1 pied total	$1^{gr},129$	$0^{gr},004$	$1^{gr},133$

Détermination de l'acide oxalique.

	Acide oxalique relatif à 100 parties de chaque portion de la plante sèche		
	soluble.	insoluble.	total.
Racines	0,77	0,48	1,25
Tiges	2,95	0,0	2,95
Feuilles	8,05	0,0	8,05
1 pied total	4,53	0,02	4,55

Le titre acide est nul dans la racine.

Il équivaut à $0^{gr},145$ d'acide oxalique, soit 0,9 centièmes de la matière sèche dans la tige.

Il équivaut à 0gr,302 soit 3,7 centièmes dans la feuille (1).

C'est la même relation que précédemment : c'est-à-dire que la formation de l'acide oxalique libre dans la feuille se confirme. En même temps la présence presque exclusive des oxalates solubles, à ce moment de la végétation, contraste avec les observations inverses faites sur les Amarantes.

Donnons l'analyse des cendres :

Désignation des parties.	1 pied sec. Poids absolu.	1 pied sec. Poids relatif.	Cendres totales. Poids absolu.	Cendres totales. Poids relatif.
	gr		gr	
Racines........	0,798	3,22	0,0521	6,53
Tiges..........	15,954	64,19	6,0290	37,79
Feuilles.......	8,102	32,59	3,6013	44,44
1 pied total..	24gr,854	100,00	9gr,6824	38,95

	Cendres solubles, CO^3K, etc. Poids absolu.	Cendres solubles, CO^3K, etc. Poids relatif.	Carbonates insolubles, etc. Poids absolu.	Carbonates insolubles, etc. Poids relatif.	Silice. Poids absolu.	Silice. Poids relatif.
	gr		gr		gr	
Racines........	0,0229	2,87	0,0223	2,79	0,0069	0,86
Tiges..........	5,6142	35,19	0,2824	1,77	0,1324	0,83
Feuilles.......	3,1954	39,43	0,2488	3,07	0,1571	1,93
1 pied total..	8gr,8325	35,53	0gr,5535	2,22	0gr,2964	1,19

Le poids des matières minérales approche cette fois d'être égal au poids des éléments organiques dans les feuilles. Elles forment un poids voisin des deux tiers dans la plante entière. Au contraire, ces proportions énormes n'existent pas dans la racine, où la dose relative de l'eau est 18 fois moindre que dans le reste. La corrélation

(1) Le virage final est rendu très incertain par la coloration du jus ou contact de l'air.

entre l'eau et la matière minérale est rendue évidente par ces chiffres.

De même que tout à l'heure, les sels calcaires ne constituent qu'une très faible dose de la matière minérale dans les tiges et les feuilles, tandis qu'ils en forment à peu près la moitié dans la racine.

La silice, par contre, se trouve, à ce moment de la végétation, répartie d'une façon plus uniforme qu'auparavant; il y en a relativement moins dans la racine et beaucoup plus dans la feuille.

Au point de vue de l'acide oxalique, les relations avec les matières minérales sont également bien différentes de celles des autres espèces; car il n'y a pas sensiblement d'oxalates insolubles dans la tige ou les feuilles, malgré l'existence d'une dose notable de sels calcaires. Ceci est très digne d'intérêt, car toutes ces circonstances traduisent les conditions physiologiques de vie et d'organisation profondément différentes dans une plante grasse, très aqueuse, à respiration et échanges gazeux lents.

SUR UNE RELATION ENTRE LA FORMATION DE L'ACIDE OXALIQUE ET CELLE DES PRINCIPES ALBUMINOIDES DANS CERTAINS VÉGÉTAUX;

Par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

Nous avons étudié dans le Mémoire précédent la formation de l'acide oxalique dans un certain nombre de plantes et nous avons établi que cette formation s'effectue principalement dans la feuille.

Nous allons chercher maintenant quelle relation existe entre cette formation et celle des divers principes de la feuille, spécialement celle des principes azotés.

Pour l'examiner, nous avons pris une certaine quantité de feuilles de *Rumex*, le 20 octobre 1885. Elles contenaient 11,68 centièmes de matière sèche. L'azote a été dosé, dans cette matière, sous deux conditions :

1° Azote total : 4,67 centièmes : ce qui répond à 28,0 de principes albuminoïdes.

2° Azote dans la matière épuisée par l'eau alcoolisée (à 60 pour 100 d'alcool).

Voici la proportion de cette matière :

Matière primitive sèche........	100,0
Résidu insoluble..............	61,3

L'azote, dans 100 parties de ce résidu insoluble, s'élevait à 4,34 centièmes ; soit 26,0 de principes albuminoïdes coagulés. Ce qui fait, en définitive, pour 61,3 centièmes, 16,0 centièmes de principes albuminoïdes.

D'autre part, les principes azotés dissous (peptones et analogues) s'élevaient à la différence entre 28,0 et le chiffre ci-dessus, c'est-à-dire à 12,0 centièmes.

On voit par ces nombres que les feuilles d'oseille sont extrêmement riches en matières azotées ; ce qui rend compte de leur emploi dans l'alimentation. Les jeunes pousses qui constituent ces feuilles ne sont d'ailleurs pas comparables à une plante embryonnaire ; elles s'en distinguent par divers caractères chimiques et anatomiques.

La formation prépondérante des principes azotés offre avec celle de l'acide oxalique une corrélation remarquable. En effet, nous avons établi que la formation de l'acide oxalique a lieu dans les feuilles, de préférence à la tige et aux racines. Il paraît en résulter que cette formation n'est pas attribuable à un phénomène d'oxydation, tel que celui qui préside à la fabrication des azotates dans la tige. Les feuilles, en effet, sont par excellence des organes de réduction.

En ce qui touche les azotates en particulier, les feuilles du *Rumex acetosa,* analysées le 23 octobre, n'en contenaient pas. Au mois de mai, aux débuts de la végétation, elles n'en renfermaient que des traces, résultat conforme à nos anciennes analyses. C'est d'ailleurs un fait général, que les azotates se détruisent dans les feuilles des végétaux (*Annales de Chimie et de Physique,* mai 1886, p. 41, 42, 66, etc.).

L'acide oxalique paraît donc devoir être attribué à une réduction incomplète de l'acide carbonique par le végétal. Mais, s'il en est ainsi, il doit exister un produit complémentaire plus riche en hydrogène; car le rapport de volume entre l'oxygène exhalé et l'acide carbonique absorbé par les plantes ne s'écarte guère de l'unité, d'après toutes les analyses des auteurs. Résultat conforme d'ailleurs à l'équation connue, d'après laquelle l'oxygène provient pour moitié de l'acide carbonique et pour moitié de l'eau,

$$C^2O^4 + H^2O^2 = C^2H^2O^2 + O^4.$$

L'existence de ce groupement fondamental $(CHO)^2$, point de départ commun de la synthèse artificielle et de la synthèse naturelle des composés organiques, a été mise en évidence par l'un de nous, il y a bien longtemps (1), et traduite depuis sous la formule équivalente de l'aldéhyde méthylique. Quoi qu'il en soit, étant admise la conservation du rapport entre les volumes de l'acide carbonique absorbé et de l'oxygène exhalé, la formation de l'acide oxalique $C^4H^2O^8$ aux dépens du groupement $(C^2H^2O^2)^n$ exige celle d'un principe complémentaire plus hydrogéné

(1) *Leçons sur les méthodes générales de synthèse,* p. 181; 1864. — *Chimie organique fondée sur la synthèse,* t. I, p. 13; 1860.

que les hydrates de carbone. C'est ce que montre l'équation suivante :

$$\underbrace{2(C^2H^2O^2)}_{\text{Hydrate de carbone.}} + 2H^2O^2 = \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique.}} + H^6.$$

Or les principes albuminoïdes trouvés dans le *Rumex acetosa* satisfont à cette condition.

Précisons davantage. Les feuilles analysées renfermaient 4,5 centièmes d'acide oxalique ($C^4H^2O^8$) et 28,0 centièmes de principes albuminoïdes. D'une part, aux 4,5 centièmes d'acide oxalique répond un excès d'oxygène de 2,2 sur les proportions de l'eau : excès complémentaire d'un déficit de 0,28 d'hydrogène. Mais, d'autre part, les 28 centièmes d'albuminoïdes contiennent 1 centième environ d'hydrogène, excédant sur ces mêmes proportions de l'eau. Cette dose d'albuminoïde satisfait donc bien aux conditions du problème de la formation de l'acide oxalique. Elle suffit en outre, par surcroît, aux petites doses de carbonates que nous avons signalées précédemment dans les feuilles de *Rumex acetosa* (ces *Annales*, 6e série, t. X, p. 93), et elle laisse subsister, en outre, l'excès d'hydrogène signalé par les analyses dans la composition élémentaire des végétaux.

On voit par là comment on peut concevoir les actions réductrices et les actions complémentaires qui donnent lieu, dans les feuilles, à la formation des acides végétaux, tels que l'acide oxalique, et à celle des albuminoïdes, en même temps qu'à la formation des hydrates de carbone solubles et insolubles. La statique chimique des végétaux se trouve enrichie ainsi de notions importantes et nouvelles.

SUR LA DIFFUSION DE LA CHALEUR;

PAR M. L. GODARD.

I. — HISTORIQUE.

Le fait de la diffusion de la chaleur par les substances blanches et dépolies est de ceux qui ont été connus de tous temps; mais l'une des premières séries de recherches faites sur ce sujet est celle d'Herschel, publiée en 1802. Dans ce travail il montre qu'une surface mate, telle que du papier ou un métal dépoli, renvoie de la chaleur dans des directions toutes différentes de celle de la réflexion régulière.

Pour trouver une étude détaillée de ce phénomène, il faut arriver jusqu'au travail classique de Melloni (¹), imprimé en 1840.

Dès 1848, F. de la Provostaye et P. Desains entreprennent l'étude du problème général de la diffusion (²). On reçoit sur une lentille de 2^m de distance focale le faisceau solaire renvoyé par un héliostat. Non loin du foyer de cette lentille se trouve un grand écran à diaphragmes. A travers l'une des ouvertures, on isole un pinceau de rayons qui, un peu au delà, vient tomber sur la plaque diffusante.

Ce pinceau, trop intense pour qu'on puisse le recevoir directement sur la pile, ne donne que des effets très faibles après la diffusion. Pour accroître l'effet de la chaleur sur l'appareil thermo-électrique, on interpose entre la plaque

---

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. LXXV.
(²) *Ibid.*, 3ᵉ série, t. XXXIV.

diffusante et la pile une petite lentille, de très court foyer, destinée à rassembler les rayons diffusés. Ces physiciens ont montré que, si de la chaleur tombe normalement sur une plaque de céruse, les quantités de chaleur diffusée varient proportionnellement au cosinus de l'obliquité; que le cinabre et le chromate de plomb viennent, sous le rapport de la diffusion, se ranger tout près de la céruse; et enfin que la loi de décroissement est beaucoup plus rapide pour l'argent en poudre.

En 1880, M. Maquenne (¹), dans ses recherches sur la détermination des pouvoirs absorbants et diffusifs, a vérifié sensiblement la loi du cosinus de l'obliquité pour la céruse, en prenant pour source de chaleur la lampe Bourbouze-Wiesnegg. Toutefois, les déviations qu'il obtient quand la pile est inclinée de 70° et de 80° sur la normale sont trop faibles. M. Maquenne a appliqué cette méthode à l'étude de la diffusion de la chaleur sur les feuilles des végétaux. Nous aurons l'occasion de revenir sur certaines conclusions de ce travail.

Mes expériences sur la diffusion de la chaleur étaient terminées, lorsque parut sur ce même sujet un travail de M. Knut Angström.

Pour déterminer les intensités calorifiques, qui sont fort petites, M. Knut Angström (²) substitue à la pile thermo-électrique un thermomètre différentiel électrique, fondé sur la variation de conductibilité avec la température. Les résistances sont mesurées à l'aide d'un pont de Wheatstone. Les bandes métalliques du bolomètre de M. S.-P. Langley (³) sont remplacées par des treillis de vingt-trois bandelettes, taillées dans une feuille d'étain recouverte de chlorure de platine, et frottées avec du noir

(¹) Thèses présentées à la Faculté des Sciences de Paris, 1880.

(²) *Ueber die Diffusion der strahlenden Wärme von ebenen Flächen* (*Annalen der Physik und Chemie*, neue Folge, Band XXVI, p. 253; 1885).

(³) *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XXIV, p. 275.

de fumée fixé à l'alcool. Ces treillis sont assujettis au moyen de gomme laque à des ouvertures circulaires, pratiquées dans une plaque d'ébonite, que l'on cale dans une boîte de bois, placée dans un réservoir en zinc rempli d'eau, de façon à rendre la température aussi uniforme que possible. La partie antérieure de la boîte porte à la hauteur du treillis supérieur une ouverture circulaire, permettant aux rayons calorifiques de tomber seulement sur lui; le treillis inférieur se trouve ainsi à l'abri de tout rayonnement. Enfin un vase de verre, rempli de chlorure de calcium, est disposé à côté et en arrière du treillis inférieur.

Cet instrument de mesure est fixe. La plaque diffusante est fixée sur l'axe horizontal d'un appareil possédant deux axes de rotation, comme un théodolite. Une lampe à gaz, système Argand, est placée dans une cage de laiton, mobile autour de l'axe vertical de ce dernier appareil. Des cercles divisés, convenablement placés, permettent de fixer les positions qu'occupent la lampe et la plaque diffusante par rapport à l'appareil de mesure.

Remarquons que, des trois parties essentielles à tout appareil devant servir à l'étude de la diffusion, M. Knut Angström en rend deux mobiles, tandis que F. de la Provostaye et P. Desains ne font mouvoir que la pile thermo-électrique.

De plus, l'auteur constate que, quand on vient à fermer le courant électrique, il faut attendre un certain temps pour qu'une température uniforme s'établisse dans l'appareil de mesure. Ces perturbations de la position de l'aiguille du galvanomètre sont dues aux courants d'air. On peut les éviter en fermant l'ouverture de la boîte par une plaque de sel gemme ou de mica; mais on ne peut opérer ainsi que lorsque l'on a de fortes déviations. On doit renoncer à ces plaques quand la chaleur à mesurer est très faible.

Dans ce cas, les perturbations me semblent être de même grandeur que les effets à mesurer.

M. Knut Angström cherche ensuite la relation qui existe entre les résultats donnés par l'appareil de mesure et l'intensité de la chaleur incidente. Il emploie à cet effet une méthode due à P. Desains. Il admet que les indications de l'aiguille de son galvanomètre sont proportionnelles aux intensités de la chaleur rayonnante. Il vérifie cette loi seulement jusqu'à 127 divisions de son échelle, et dans ses autres expériences il admet que cette loi est vraie jusqu'à 500 divisions; ce qui ne me paraît pas suffisamment démontré.

Comme les conditions expérimentales changent d'un jour à l'autre (à savoir le rayonnement de la lampe, la sensibilité du galvanomètre et l'intensité du courant), l'auteur ramène toutes les déterminations à ce qu'elles seraient si le courant avait toujours la même intensité et si la source de chaleur était constante.

Quant aux résultats obtenus par M. Knut Angström, ils seront discutés dans la suite.

I. — De la préparation des plaques diffusantes.

La préparation des plaques diffusantes a été l'objet d'une étude spéciale. Il fallait éviter les causes d'erreur signalées par A. Daguin [1] et par M. J. Tyndall dans son Mémoire *Sur l'influence des couleurs et de la condition mécanique sur la chaleur rayonnante* [2].

Melloni mélangeait ses poudres avec de la gomme ou de la glu et les appliquait avec un pinceau de poil de chameau à la surface de son cube rayonnant. MM. Masson et

(1) *Traité élémentaire de Physique*, 1878, t. II, p. 95.

(2) Traduit de l'anglais, par l'abbé Moigno, p. 67; Gauthier-Villars, 1867.



Courtépée ([1]) ont fait de même. F. de la Provostaye et P. Desains étendaient sur des lames de verre les substances pulvérisées, mises en suspension dans de l'eau légèrement gommée. M. Maquenne appliquait la céruse avec de la gomme sur une feuille de papier blanc. Mais la gomme et la glu sont des radiateurs et des absorbants puissants comme le noir de fumée. Chaque particule de la substance employée est donc enveloppée d'une sorte de vernis qui constitue en réalité la couche rayonnante. M. J. Tyndall a fait adhérer les poudres au moyen du soufre dissous dans le sulfure de carbone ; la poudre s'engageait dans le ciment de soufre. C'est un progrès sur les méthodes anciennes, mais « chaque poudre en outre ([2]) était déposée sous une épaisseur assez grande pour empêcher le soufre d'entourer ses molécules ».

Or, dans mes expériences, il est nécessaire d'avoir des plaques diffusantes sous une épaisseur très faible, et dénuées de tout pouvoir réflecteur. Il fallait donc renoncer à la colle et au soufre pour fixer les substances. Les corps bien pulvérisés étaient mis en suspension dans de l'eau distillée. On répandait ce liquide sur des plaques de verre horizontales. L'eau s'évaporait à la température ambiante, et, au bout de deux ou trois jours, les plaques étaient faites. Je prenais toujours le soin de les exposer pendant quelques heures au soleil pour les dessécher complètement. Quand l'évaporation était trop rapide, les plaques présentaient des crevasses et donnaient de mauvais résultats. Quelques substances, telles que le cinabre et le chromate de plomb, ne purent être mélangées avec l'eau distillée. Je remplaçai l'eau par de l'alcool, et j'obtins des plaques très régulières. L'éther avait l'inconvénient

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXV, p. 936.

([2]) J. Tyndall, *Influence des couleurs*, etc., p. 68.

de s'évaporer trop vite. J'ai pu obtenir ainsi, après une longue pratique, des plaques beaucoup moins fragiles que je ne le supposais. Dans d'autres expériences, où j'employais des substances solubles dans l'eau, je me contentais de placer la poudre entre deux lames de verre, ce qui me permettait au besoin de la comprimer légèrement. J'ai adopté aussi cette disposition pour la poudre de verre.

III. — Dispositions expérimentales.

Dans mes premières expériences la source calorifique était le Soleil. La disposition expérimentale est celle de F. de la Provostaye et P. Desains. Toutefois, l'appareil, construit il y a déjà plusieurs années d'après les indications de notre regretté professeur P. Desains, permettait de placer la plaque diffusante au centre d'un cercle divisé horizontal. Le faisceau de rayons solaires, renvoyé par l'héliostat, tombait sur une glace inclinée à 45° sur la direction horizontale de ce faisceau. Il était concentré à l'aide d'une lentille sur la plaque soumise à l'expérience. La pile thermo-électrique était mobile le long d'un cercle divisé vertical, dont le centre coïncidait avec celui du cercle divisé horizontal, ce qui permettait de la placer dans toutes les inclinaisons possibles autour de la normale, sans changer sa distance à la surface diffusante. Enfin, la pile est portée par une alidade, mobile autour d'un axe vertical passant par le centre du cercle divisé horizontal, ce qui permet de faire des déterminations dans d'autres plans que le plan d'incidence.

Dans tout ce qui va suivre, à moins que le contraire ne soit expressément mentionné, nous supposerons que la direction des rayons incidents est normale à la plaque. Les expériences ont été faites avec les substances suivantes :

Céruse.	Jaune de chrome.
Spath d'Islande.	Soufre.
Arragonite.	Iodure de plomb.
Carbonate de chaux.	Cinabre.
Carbonate de strontiane.	Minium.
Sel gemme.	Oxydes de mercure.
Poudre de verre.	Iodure de mercure.
Chlorure de potassium.	Argent en poudre.
Chlorure de sodium.	Vert Schweinfurth.
Salmiac.	Vert de chrome.
Chlorhydrate d'ammoniaque.	Bleu Thenard.
Bromure de potassium.	Bleu outremer.
Bromure de sodium.	Silicate de cobalt.
Iodure de sodium.	Trisulfures d'antimoine.

IV. — Influence de l'épaisseur.

Les plaques soumises aux expériences avaient diverses épaisseurs. On les déterminait au moyen du sphéromètre. On mesurait, à cet effet, l'épaisseur en trois ou quatre points différents de la plaque et l'on prenait la moyenne, ce qui permettait de reconnaître si la plaque était suffisamment régulière. On a constaté ainsi que la loi du cosinus de l'obliquité, établie par F. de la Provostaye et P. Desains pour la céruse, le cinabre et le chromate jaune de plomb, ne se vérifiait pas pour un certain nombre de plaques, faites avec ces substances, quand leur épaisseur était trop faible. Par contre, les plaques très épaisses suivaient cette loi.

C'est ce que montrent les Tableaux suivants :

TABLEAU I.

Céruse.

Angle formé par l'axe de la pile avec la normale.	Valeurs numériques des cosinus de l'obliquité.	Épaisseur : 0,388 ([1]). Déviations.	Épaisseur : 0,388 ([1]). Intensités relatives.	Intensités relatives. Épaisseur : 0,241.	Intensités relatives. Épaisseur : 0,316.
°		°			
0	1	»	1	1	1
20	0,94	8,5	0,944 A ([2])	»	»
25	0,906	8,25	0,916 »	0,86	0,90 A
30	0,866	7,75	0,86 »	0,80	0,88
35	0,819	7,25	0,80 »	0,75	0,82 »
40	0,766	6,75	0,75 »	»	0,8 »
45	0,707	6,25	0,694 »	0,72 A	0,74 »
50	0,64	5,75	0,639 »	0,638 »	0,65 »
55	0,573	5	0,55 »	0,56 »	0,56 »
60	0,50	4,5	0,5 »	0,5 »	0,5 »
65	0,422	3,75	0,416 »	0,42 »	0,40 »
70	0,34	3	0,333 »	0,35 »	0,30 »
75	0,259	2,25	0,25 »	0,25 »	0,22 »

TABLEAU II.

Cinabre.

Angle formé par l'axe de la pile avec la normale.	Valeurs numériques des cosinus de l'obliquité.	Intensités relatives. Épaisseur : 0,163.	Intensités relatives. Épaisseur : 0,149.	Intensités relatives. Épaisseur : 0,119.
°				
0	1	1	1	1
20	0,94	0,92 A	0,91	»
25	0,906	0,90 »	0,87	»
30	0,866	0,875 »	0,85 A	0,79
35	0,819	0,825 »	0,82 »	0,75
40	0,766	0,78 »	0,76 »	0,72
45	0,707	0,70 »	0,70 »	0,69 A
50	0,64	0,66 »	0,64 »	0,64 »
55	0,573	0,56 »	0,58 »	0,56 »
60	0,50	0,5 »	0,5 »	0,5 »
65	0,422	0,4 »	0,41 »	0,43 »
70	0,34	0,318 »	0,35 »	0,33 »
75	0,259	0,237 »	0,26 »	0,24 »

([1]) L'épaisseur est évaluée en millimètres.

([2]) Dans ce Tableau, ainsi que dans les suivants, la lettre A indique l'angle à partir duquel la loi du cosinus de l'obliquité s'applique.

TABLEAU III.

Jaune de chrome.

Angle formé par l'axe de la pile avec la normale.	Valeurs numériques des cosinus de l'obliquité.	Intensités relatives. Épaisseur : 0,264.		Épaisseur : 0,172.		Épaisseur : 0,196.	
°							
0	1	1		1		1	
20	0,94	0,95	A	»		»	
25	0,906	0,91	»	0,80		»	
30	0,866	0,88	»	0,80		0,82	
35	0,819	0,80	»	0,77		0,78	
40	0,766	0,76	»	0,73		0,75	A
45	0,707	0,70	»	0,69	A	0,70	»
50	0,64	0,64	»	0,63	»	0,625	»
55	0,573	»		0,58	»	0,57	»
60	0,50	0,5	»	0,5	»	0,5	»
65	0,422	0,44	»	0,40	»	0,42	»
70	0,34	0,38	»	0,30	»	0,33	»
75	0,259	0,26	»	0,239	»	0,24	»

TABLEAU IV.

Bleu Thenard.

Angle formé par l'axe de la pile avec la normale.	Valeurs numériques des cosinus de l'obliquité.	Intensités relatives. Épaisseur : 0,146.		Épaisseur : 0,135.		Épaisseur : 0,118.		Épaisseur 0,094.	
°									
0....	1	1		1		1		1	
20....	0,94	0,87		»		»		»	
25....	0,906	0,86		»		»		0,79	
30....	0,866	0,85	A	0,80		0,78		0,75	
35....	0,819	0,80	»	0,79	A	0,78		0,70	
40....	0,766	0,77	»	0,75	»	0,76	A	0,68	
45....	0,707	0,70	»	0,69	»	0,70	»	0,63	
50....	0,64	0,65	»	0,62	»	0,63	»	0,60	
55....	0,573	0,60	»	0,56	»	0,58	»	0,56	A
60....	0,50	0,5	»	0,5	»	0,50	»	0,5	»
65....	0,422	0,45	»	0,43	»	0,427	»	0,416	»
70....	0,34	0,38	»	0,36	»	0,34	»	0,34	»
75....	0,259	0,30	»	0,25	»	»		0,26	»

Dans tous ces Tableaux, pour calculer les intensités relatives, on partait toujours de la déviation obtenue à 60°. Le double de cette déviation était considéré comme étant la déviation que l'on aurait obtenue si l'on avait pu mettre la pile dans la direction même de la normale.

Il est sans doute inutile de faire remarquer que l'intensité désignée par 1 quand il s'agit de la céruse n'est pas la même que celle désignée par 1 quand il s'agit d'une plaque de nature différente.

La loi du cosinus de l'obliquité ne s'applique pas d'une façon complète à toutes ces plaques. Il est facile d'expliquer cette anomalie en admettant l'influence de l'épaisseur de la couche diffusante. Je rappellerai d'abord que Leslie a montré que le pouvoir réflecteur du vernis dépendait de l'épaisseur de la couche superficielle. Melloni, dans son Mémoire sur l'existence d'un pouvoir diffusif (1), analysant cette expérience de Leslie, montre que cette expérience ne fournit (2) « aucune donnée relative à la profondeur des points d'où partent les dernières forces actives de la réflexion ».... « Je sais fort bien que Laplace a démontré la nécessité de faire intervenir l'action des points placés au-dessous de la surface, pour expliquer la loi du sinus relative à l'émission de la chaleur, et l'on a des raisons plausibles pour croire que la réflexion se fait aussi à une certaine profondeur. »

Pourquoi ces raisons plausibles n'existeraient-elles pas aussi pour la diffusion, dont la réflexion n'est qu'un cas particulier?

Dans cette même Note, Melloni, à propos de l'expérience de Rumford avec de la colle de poisson et des feuilles d'or d'épaisseurs différentes appliquées sur les parois d'un vase de verre rempli d'eau, ajoute que « la

(1) Melloni, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXV.
(2) *Idem*, p. 367, note.

profondeur d'où partent les rayons intérieurs varie avec la nature du corps ».

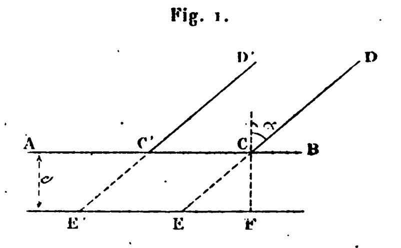
J'admettrai donc l'influence de l'épaisseur de la lame diffusante, et par suite l'existence d'une épaisseur limite, à partir de laquelle la diffusion calorifique devra se faire dans les conditions normales, c'est-à-dire suivre la loi du cosinus de l'obliquité.

Soit ε l'épaisseur limite, et soit e l'épaisseur d'une plaque. Supposons

$$e < \varepsilon,$$

les rayons solaires tombent en AB normalement à la plaque. La chaleur est diffusée dans toutes les directions. Soit CD une de ces directions. La chaleur reçue par

Fig. 1.



pile peut être considérée comme émanant du cylindre C'E'CE, dont l'épaisseur est CE. Le triangle rectangle CEF nous donne

$$EC = \frac{e}{\cos \alpha}.$$

Lorsque les rayons diffusés rasent la surface de la plaque, l'angle α est très grand, $\cos\alpha$ est très petit, et l'épaisseur EC du cylindre qui diffuse la chaleur peut devenir plus grande que l'épaisseur limite ε. Dans ces conditions, la loi du cosinus doit s'appliquer. Si nous faisons croître $\cos\alpha$; l'épaisseur EC diminue, et nous arriverons à une

position pour laquelle EC deviendra égal à ε. Soit γ l'angle correspondant, on a la relation

$$\varepsilon = \frac{e}{\cos \gamma}.$$

Si l'explication précédente est exacte, toute plaque telle que son épaisseur est plus petite que l'épaisseur limite devra suivre la loi du cosinus de l'obliquité pour les rayons diffusés rasant la surface; la loi devra être brusquement rompue quand on prendra des rayons diffusés de plus en plus voisins de la normale.

En se reportant aux Tableaux donnés par l'expérience, on reconnaît que ces deux remarques se vérifient.

On déduit de là un moyen pour déterminer l'épaisseur limite ε; il suffit de noter l'angle γ pour lequel la loi du cosinus cesse d'être applicable et de mesurer l'épaisseur de la lame soumise à l'expérience.

La loi du cosinus de l'obliquité, établie par F. de la Provostaye et P. Desains pour la céruse, le cinabre et le chromate jaune de plomb, s'applique aussi, comme les expériences l'ont montré, à la poudre de verre, au sel gemme, au vert de chrome, au vert de Schweinfurth, au bleu Thenard, au bleu outremer, etc., en un mot, à toutes les substances mates.

Ces physiciens ont trouvé que, pour la poudre d'argent, la loi de décroissement est beaucoup plus rapide que pour la céruse. Il faut remarquer que F. de la Provostaye et P. Desains déterminent l'intensité désignée par 1, quand il s'agit de la poudre d'argent, en inclinant le rayon incident de 15° et en prenant la déviation obtenue en mettant la pile à 15° de l'autre côté de la normale, dans ce que nous appelons, pour abréger, la direction de la réflexion régulière. Ils s'appuient, à cet effet, sur ce que la poudre d'argent, se rapprochant des corps polis, renvoie toujours la même quantité de chaleur dans la direction

suivant laquelle se ferait la réflexion régulière, pourvu que cette direction s'écarte peu de la normale.

Mais dans ces conditions la pile thermo-électrique reçoit les rayons diffusés et les rayons réfléchis; dès lors le dénominateur de toutes les fractions qui représentent les intensités relatives est trop grand, et, par suite, ces intensités sont elles-mêmes trop petites. Cette expérience ne permet donc pas de dire que la loi du cosinus ne s'applique pas à la poudre d'argent.

Pour calculer les intensités relatives, je pris encore la déviation obtenue à 60° de la normale; le double de cette déviation était considéré comme étant la déviation que l'on aurait obtenue, si l'on avait pu mettre la pile dans la direction même de la normale.

Le Tableau suivant donne les résultats obtenus :

TABLEAU V.

Argent en poudre.

Angle formé par l'axe de la pile avec la normale.	Valeurs numériques des cosinus de l'obliquité.	Intensités relatives. Épaisseur : 0,162.	Épaisseur : 0,138.	Épaisseur : 0,185.
0°.....	1	1	1	1
20....	0,94	»	»	»
25....	0,906	0,81	»	0,80
30....	0,866	0,81	0,60	0,80
35....	0,819	0,80	0,60	0,80 A
40....	0,766	0,80	0,60	0,77 »
45....	0,707	0,72 A	0,60	0,69 »
50....	0,64	0,66 »	0,60 A	0,63 »
55....	0,573	0,56 »	0,56 »	0,57 »
60....	0,50	0,5 »	0,5 »	0,5 »
65....	0,422	0,43 »	0,42 »	0,42 »
70....	0,34	0,346 »	0,31 »	0,35 »
75....	0,259	0,30 »	0,24 »	0,26 »

La loi du cosinus de l'obliquité est donc applicable à l'argent en poudre, pour la partie de la plaque où il y a

seulement diffusion. Il faut remarquer que la pile donne une déviation sensiblement constante quand on se rapproche de la normale, et toujours plus faible que celle que donnerait la loi de la diffusion. Ceci pourrait peut-être s'expliquer par la présence des paillettes cristallines, qui donnent évidemment à cette substance un pouvoir réflecteur considérable. Le rayon incident étant normal à la plaque, si l'on pouvait placer la pile dans cette direction, c'est-à-dire dans celle de la réflexion régulière, il est probable que l'on obtiendrait une déviation plus forte que celle que donnerait une plaque simplement diffusante.

Les mêmes effets ont été constatés avec le silicate de cobalt et le verre grossièrement pulvérisé.

Le Tableau précédent semble aussi montrer que ces substances ont une épaisseur limite. L'existence de cette épaisseur limite serait complètement prouvée, si l'on pouvait faire des observations régulières jusqu'au voisinage de la normale.

V. — De l'épaisseur limite ε.

Nous allons calculer l'épaisseur limite ε correspondant à quelques-unes des substances que nous avons étudiées. Il est bien entendu que cette épaisseur limite, que nous déterminons au moyen de la pile thermo-électrique, ne sera évaluée qu'avec l'approximation que peut nous donner cette pile. On sait qu'il suffit de connaître l'épaisseur e de la plaque et l'angle γ correspondant.

Tableau VI.

Substances.	Épaisseur.	Angle limite.	Épaisseur limite.	Moyenne.
		°		
Céruse	0,388	»	»	0,346
	0,241	45	0,345	
	0,316	25	0,351	
	0,219	50	0,342	

Substances.	Épaisseur.	Angle limite.	Épaisseur limite.	Moyenne.
Cinabre........	0,340	»	»	0,172
	0,163	20	0,173	
	0,149	30	0,174	
	0,119	45	0,168	
Chromate de plomb	0,317	»	»	0,252
	0,264	»	»	
	0,172	45	0,243	
	0,196	40	0,255	
	0,224	30	0,258	
Bleu Thenard ..	0,250	»	»	0,163
	0,146	30	0,169	
	0,135	35	0,166	
	0,118	40	0,155	
	0,094	55	0,164	
Argent en poudre . .	0,138	50	0,215	0,223
	0,162	45	0,229	
	0,185	35	0,225	

Dans ce Tableau, je ne cite que les plaques bien régulières. Mes expériences ont porté sur d'autres plaques, et les nombres que j'ai obtenus pour l'épaisseur limite ε se rapprochent des précédents. Les écarts qui existent entre les diverses déterminations de l'épaisseur limite pour une même substance sont dus à ce que les déviations de la pile ne sont mesurées que de 5° en 5°, et que par suite l'angle γ n'est pas déterminé bien exactement. Il serait, du reste, inutile de mesurer les déviations de la pile de 1° en 1°, lorsque de 5° en 5° la différence entre deux déviations consécutives n'est guère que le quart ou la moitié du degré du galvanomètre. Les nombres donnés pour l'épaisseur limite ne sont donc que des valeurs approchées (¹).

Considérons maintenant une plaque d'épaisseur plus

(¹) Pour calculer les intensités relatives, nous sommes toujours parti de la déviation obtenue à 60°. Cela suppose implicitement que l'épaisseur de la plaque étudiée est telle que l'angle limite γ est plus petit ou au plus égal à 60°.

Une plaque bleu Thenard, d'épaisseur 0,067 et dont l'angle limite est

petite que cette épaisseur limite, que nous venons d'apprendre à calculer. On doit se demander ce que devient la chaleur qui n'est pas diffusée par la plaque, puisque, pour des angles plus petits que l'angle limite γ, les déviations sont toujours plus faibles que celles que l'expérience aurait données si la plaque obéissait complètement à la loi du cosinus. Cette chaleur a traversé la plaque.

Soit une plaque de blanc de céruse remplissant cette condition. La substance est déposée sur une lame de verre placée verticalement comme dans la disposition expérimentale de F. de la Provostaye et P. Desains. Elle reçoit un faisceau horizontal de rayons calorifiques. Derrière la lame de verre et sur le trajet de ce faisceau, on place la pile thermo-électrique. L'aiguille du galvanomètre est déviée, indiquant le passage d'une certaine quantité de chaleur. Si l'on remplace la plaque par une autre, telle que son épaisseur soit plus grande que l'épaisseur limite, l'aiguille reste immobile.

Le blanc de céruse est donc diathermane sous une épaisseur convenable. Or, on sait que le verre ordinaire est diathermane, et que, si l'on réduit ce verre en poudre, on obtient une poudre blanche comparable au blanc de céruse. Le carbonate de plomb se rencontre dans la nature cristallisé et transparent; supposons-le réduit en poudre, il

de 65°, en supposant connue l'épaisseur limite $\varepsilon = 0,163$, nous a donné les résultats suivants :

Angle.	Déviations.	Intensités relatives.	Valeurs des cosinus.
75°	1,5	0,30	0,259
70	2	0,40	0,34
65	2,25	0,45	0,42
60	2,5	0,5	0,5
55	2,7	0,54	0,57
50	3	0,60	0,64

Dans ce cas, pour calculer les intensités relatives, on doit prendre la déviation donnée à 65° ou 70°.

donnera vraisemblablement une poudre blanche analogue à celle que nous trouvons dans le commerce sous le nom de *blanc de céruse*. Cette remarque est applicable à la chaux sulfatée et à la chaux fluatée, la première cristallisée et diaphane, la seconde cristallisée et translucide. Il est donc permis de conclure que les particules de carbonate de plomb cristallisé, etc., conservent leur diathermanéité quand ces substances ont été pulvérisées; et l'on conçoit l'existence d'un nombre suffisant de ces petites parcelles pour empêcher la chaleur de passer, comme si chacune d'elles jouait le rôle des lames de glace que Melloni superposait pour étudier le décroissement du pouvoir diathermane avec l'épaisseur.

Si, dans l'expérience précédente, on substitue au blanc de céruse de la poudre de verre, du sel gemme ou du jaune de chrome, les effets obtenus sont analogues, quoique plus faibles dans ce dernier cas. Les plaques de cinabre et de substances vertes ou bleues ne donnent presque rien. Il est assez intéressant de rapprocher ce dernier résultat de celui qu'avait obtenu Melloni. Le sulfate de cuivre (1) bleu foncé, cristallisé, bien que diaphane, n'est pas diathermane. Son pouvoir diathermane est nul pour une épaisseur de $2^{mm},62$. Enfin, du verre bien transparent, coloré en vert par de l'oxyde de cuivre, est à peine diathermane.

Ajoutons que l'épaisseur limite, assez grande pour les substances facilement diathermanes, devient plus faible pour les substances qui présentent, même à l'état cristallisé comme le sulfate de cuivre, un pouvoir diathermane presque nul.

VI. — Influence de la source de chaleur.

Dans une deuxième série d'expériences, on a employé comme source calorifique le platine incandescent (lampe

(1) A. Daguin, *Traité de Physique*, 4e édition, t. II.

Bourbouze-Wiesnegg). La disposition expérimentale est toujours la même. La chaleur émise par la lampe était concentrée sur la plaque diffusante à l'aide d'une seule lentille. La distance de la lampe à la plaque est d'environ $1^m,20$. Les résultats ont été calculés d'après la même méthode.

La loi du cosinus de l'obliquité s'applique aux plaques soumises aux expériences dans les mêmes conditions que pour la chaleur solaire. Toutefois, la valeur de l'angle limite γ n'est pas la même; dans tous les cas, elle est plus grande, comme on peut s'en rendre compte par les Tableaux suivants :

TABLEAU VII.

Céruse.

Angle formé par l'axe de la pile avec la normale.	Valeurs numériques des cosinus de l'obliquité.	Épaisseur : 0,512. Déviations.	Intensités relatives.	Épaisseur : 0,241 Intensités relaives (Soleil).	Intensités (Lampe).
0°......	1	»	1	1	1
20......	0,94	2,7	0,96 A	»	»
25......	0,906	2,6	0,92 »	0,86	»
30......	0,866	2,5	0,88 »	0,80	0,75
35......	0,819	2,25	0,83 »	0,75	0,70
40......	0,766	2,2	0,78 »	»	0,68
45......	0,707	2	0,71 »	0,72 A	0,66
50......	0,64	1,75	0,62 »	0,638 »	0,58
55......	0,573	1,5	0,53 »	0,56 »	0,54 A
60......	0,50	1,4	0,5 »	0,5 »	0,5 »
65......	0,422	1,2	0,42 »	0,42 »	0,45 »
70......	0,34	1	0,35 »	0,35 »	0,37 »
75......	0,259	»	»	0,25 »	0,29 »

La concordance est meilleure pour le soleil que pour la lampe. Il faut remarquer que, dans le cas de la lampe, les déviations sont petites; par suite, les lectures sont plus difficiles à faire et ne sont pas susceptibles de la même exactitude.

TABLEAU VIII.

Chromate jaune de plomb.

Angle formé par l'axe de la pile avec la normale.	Valeurs numériques des cosinus de l'obliquité.	Épaisseur : 0,264. Soleil. Déviations.	Soleil. Intensités.	Lampe. Déviations.	Lampe. Intensités.
°		°		°	
0........	1	»	1	»	1
20.........	0,94	8,1	0,95 A	»	»
25.........	0,906	7,75	0,91 »	3,50	0,875
30.........	0,866	7,5	0,88 »	3,50	0,875 A
35.........	0,819	»	»	3,25	0,812 »
40.........	0,766	6,5	0,76 »	3,0	0,75 »
45.........	0,707	6,0	0,70 »	2,8	0,70 »
50.........	0,64	5,5	0,64 »	2,75	0,68 »
55.........	0,573	»	»	2,5	0,62 »
60.........	0,50	4,25	0,5 »	2,0	0,5 »
65.........	0,422	3,75	0,44 »	1,75	0,437 »
70.........	0,34	3,25	0,38 »	1,5	0,37 »
75.........	0,259	2,25	0,26 »	1	0,25 »

TABLEAU IX.

Cinabre.

Angle formé par l'axe de la pile avec la normale.	Valeurs numériques des cosinus de l'obliquité.	Épaisseur : 0,163. Intensités. Soleil.	Lampe. Déviations.	Lampe. Intensités.
°			°	
0......	1	1	»	1
20......	0,94	0,92 A	»	»
25......	0,906	0,90 »	5,75	0,76
30......	0,866	0,875 »	5,5	0,73
35......	0,819	0,825 »	5,25	0,70
40......	0,766	0,78 »	5,25	0,70
45......	0,707	0,70 »	5	0,66
50......	0,64	0,66 »	4,5	0,60
55......	0,573	0,56 »	4	0,53 A
60......	0,50	0,5 »	3,75	0,5 »
65......	0,422	0,40 »	3,5	0,46 »
70......	0,34	0,318 »	2,5	0,33 »
75......	0,259	0,237 »	1,75	0,233 »

TABLEAU X.

Verre très finement pulvérisé.

Angle formé par l'axe de la pile avec la normale.	Valeurs numériques des cosinus de l'obliquité.	Épaisseur : 0,900.		Intensités relatives.	
		Déviations.	Intensités.	Épaisseur : 0,800.	Épaisseur : 0,600.
0°	1	»	1	1	1
20	0,94	2°,2	0,88	0,80	»
25	0,906	2,25	0,90 A	0,80	»
30	0,866	2,2	0,88 »	0,80	»
35	0,819	2,0	0,80 »	0,80 A	0,60
40	0,766	»	»	0,75 »	0,60
45	0,707	1,75	0,70 »	0,70 »	0,60
50	0,64	1,6	0,64 »	0,62 »	0,60 A
55	0,573	1,4	0,56 »	0,56 »	0,56 »
60	0,50	1,25	0,5 »	0,5 »	0,5 »
65	0,422	1	0,40 »	0,40 »	0,40 »
70	0,34	0,9	0,36 »	0,35 »	0,35 »
75	0,259	0,75	0,30 »	0,30 »	0,25 »

Calculons les nouvelles épaisseurs limites. En prenant les moyennes des résultats obtenus, on trouve :

TABLEAU XI.

Épaisseurs limites.

Substances.	Soleil.	Lampe.	Chaleur obscure.
Verre finement pulvérisé	0,81	1 mm	1,15
Céruse	0,346	0,42	»
Cinabre	0,172	0,32	0,36
Chromate de plomb	0,252	0,30	»
Bleu Thenard	0,163	0,19	0,20

Il était intéressant de voir si les rayons obscurs se comportaient comme les rayons calorifiques lumineux. A cet effet, nous avons employé la chaleur donnée par la lampe Bourbouze-Wiesnegg, en la privant de sa partie lumineuse par son passage à travers une auge remplie de chloroforme iodé, et de $0^m,01$ d'épaisseur. La loi du cosi-

nus de l'obliquité s'est encore trouvée vérifiée. Toutefois l'angle γ, pour lequel la loi du cosinus cesse d'être applicable, n'a pas pour une même plaque la même valeur que lorsqu'on emploie le rayonnement total.

En prenant les moyennes des nombres obtenus par plusieurs expériences, on a trouvé les résultats de la troisième colonne du Tableau précédent.

La comparaison des nombres inscrits dans les colonnes de ce même Tableau nous montre que l'épaisseur limite, qui varie avec la substance diffusante, varie aussi avec la source de chaleur, et qu'elle croît quand la température de la source diminue, autrement dit quand la longueur d'onde augmente.

Si nous prenons le rapport des épaisseurs limites obtenues pour une même substance, en se servant de la lampe et du soleil, on obtient : pour le verre, 0,81 ; pour la céruse, 0,82 ; pour le chromate jaune de plomb, 0,84 ; pour le bleu Thenard, 0,85 ; dont la moyenne est 0,83. Si l'on tient compte de ce que les valeurs données pour les épaisseurs limites sont des valeurs approchées, il est permis de conclure que l'on peut passer des nombres de la troisième colonne du Tableau XI à ceux de la seconde, en les augmentant de 17 pour 100. Le cinabre fait exception. Le Tableau VIII nous montre que les déviations diminuent de 52 pour 100.

En faisant le même calcul pour les rayons obscurs de la lampe et pour le faisceau direct, on trouve : pour le verre, 0,87 ; pour le cinabre, 0,88 ; pour le bleu Thenard, 0,90, dont la moyenne est 0,88 ; ce qui donne une augmentation de 12 pour 100, tandis que les déviations diminuent de 40 pour 100.

Dans une troisième série d'expériences, on s'est servi comme source de chaleur du cuivre noirci au noir de fumée et chauffé à 400°, ainsi que du cube de Leslie. Les rayons calorifiques obscurs tombent normalement sur la

plaque diffusante, sur laquelle ils sont concentrés à l'aide d'une seule lentille. Dans ces expériences, la plaque était placée verticalement pour éviter l'emploi du miroir, et par suite pour ne pas affaiblir l'intensité calorifique du faisceau. La pile était reliée à un galvanomètre à réflexion, et les déviations étaient mesurées par la méthode de Poggendorff. Dans ces conditions, les déviations n'ont été sensibles que lorsque la pile recevait les rayons diffusés par la plaque au voisinage de sa surface. Les résultats se prêtent peu à une discussion rigoureuse, car à l'effet de la diffusion vient s'ajouter celui de la chaleur émise par la plaque.

Toutefois, il en résulte que la diffusion se fait mieux pour les grandes inclinaisons que pour les petites; ce qui semblerait démontrer que l'épaisseur limite va toujours en augmentant quand la température de la source diminue.

VII. — Particularité présentée par le sel gemme. Isomorphisme physique.

Le sel gemme pur présente une particularité remarquable, comme l'ont établi les travaux de Melloni et de F. de la Provostaye et P. Desains : une plaque de ce sel n'absorbe aucune portion de la chaleur incidente, quand elle n'est pas trop épaisse, quelle que soit l'origine de cette chaleur. Quand il n'est pas tout à fait limpide, il absorbe un peu de chaleur, et à peu près la même proportion pour les différentes sources. Il se comporte donc, pour la chaleur, comme les substances transparentes et incolores pour la lumière; il est *athermochroïque*, pour se servir du terme adopté par Melloni.

Il était nécessaire de vérifier cette particularité en déterminant l'épaisseur limite du sel gemme finement pulvérisé pour différentes sources de chaleur; c'est ce que montrent les Tableaux suivants :

TABLEAU XII.

Sel gemme finement pulvérisé ; épaisseur : 0,985 (Lampe Bourbouze-Wiesnegg).

Angle formé par l'axe de la pile avec la normale.	Valeurs numériques des cosinus de l'obliquité.	Faisceau direct.		Interposition d'une cuve de chloroforme iodé.		Interposition d'un verre vert.
		Déviations.	Intensités relatives.	Déviations.	Intensités relatives.	Intensités relatives.
25°	0,906	4°,5	0,82	2°,75	0,786	0,79
30	0,866	4,4	0,80	2,75	0,786	0,78
35	0,819	4,25	0,77	2,75	0,786	0,76
40	0,766	4,00	0,73	2,6	0,74	0,73
45	0,707	3,75	0,68	2,5	0,71	0,69
50	0,64	3,5	0,63	2,25	0,64	0,63
55	0,573	3,25	0,59	2,00	0,57	0,58
60	0,50	2,75	0,5	1,75	0,5	0,5
65	0,422	2,5	0,45	1,5	0,42	0,43
70	0,34	1,75	0,32	1,25	0,35	0,33
75	0,259	1,5	0,272	1	0,28	0,26

Ce Tableau nous montre que l'angle limite est indépendant de la température de la source (¹). Il est compris entre 40° et 45°; l'épaisseur limite est donc comprise entre 1,285 et 1,391, dont la moyenne est 1,34. Une autre plaque, d'épaisseur 1,120, placée dans les mêmes conditions, nous a donné pour angle limite 35°, ce qui donne pour l'épaisseur limite 1,36.

On a vérifié qu'il en était encore ainsi en prenant pour source de chaleur le soleil.

Il fallait voir si l'on obtiendrait les mêmes résultats avec du chlorure de sodium pulvérisé de diverses provenances. Nous avons employé du sel de cuisine, du sel fondu et du sel marin ou sel fin, ainsi que du chlorure de sodium, obtenu en cristaux extrêmement petits en battant constamment avec des baguettes de verre une dissolution concentrée de ce sel, que l'on faisait cristalliser par refroidissement.

TABLEAU XIII.

Chlorure de sodium fondu; épaisseur : 0,860. Soleil.

Angle formé par l'axe de la pile avec la normale.	Valeurs numériques des cosinus de l'obliquité.	Faisceau direct. Déviations.	Faisceau direct. Intensités relatives.	Interposition d'une cuve de chloroforme iodé. — Intensités relatives.
25°	0,906	8,00	0,76	0,74
30	0,866	7,75	0,73	0,73
35	0,819	7,75	0,73	0,73
40	0,766	7,50	0,71	0,71
45	0,707	7,25	0,69	0,71
50	0,64	6,75	0,64	0,65
55	0,573	6,00	0,571	0,56
60	0,50	5,25	0,5	0,5
65	0,422	4,5	0,428	0,43
70	0,34	3,5	0,33	0,34
75	0,259	2,75	0,26	0,26

Angle limite.......... 45°
Épaisseur limite...... 1,23

(¹) L'interposition d'un verre coloré quelconque n'empêche pas la vérification de la loi du cosinus de l'obliquité.

TABLEAU XIV.

Épaisseurs limites.

	Soleil.		Lampe.	
Sel gemme........	1,34		1,36	1,34
Sel de cuisine.....	1,34		1,33	
Sel fondu.........	1,23	1,42	1,32	
Sel marin.........	1,38	1,30	1,34	1,30
Cristaux..........	1,30		1,32	
Moyenne	1,33		1,33	

Le sel gemme n'est pas la seule substance diathermane et athermochroïque. Magnus (¹) a reconnu que la sylvine (chlorure de potassium naturel) jouissait de la même propriété. A défaut de sylvine pure, on a dû expérimenter sur du chlorure de potassium (²). En employant comme sources de chaleur le soleil et la lampe Bourbouze-Wiesnegg, avec ou sans interposition d'une cuve de chloroforme iodé et d'un verre vert, on a trouvé que l'angle limite était encore dans ce cas indépendant de la température de la source.

Nous avons eu l'idée d'opérer sur du salmiac (chlorhydrate d'ammoniaque naturel), ainsi que sur ce sel obtenu par voie chimique, sur les bromures et iodures de potassium et de sodium. Auparavant il fallait étudier l'influence de l'absorption de la vapeur d'eau contenue dans la salle. Le faisceau incident étant perpendiculaire à la plaque, et la pile étant placée à 45° de la normale, on notait les déviations de 5 en 5 minutes.

Elles diminuaient d'autant plus vite que la substance soumise à l'expérience était plus avide d'eau.

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIV, p. 302.

(²) Il est sans doute inutile de faire remarquer que dans ces expériences, ainsi que dans les précédentes, on avait pris le soin de dessécher les substances soumises à notre étude.

Pour atténuer les causes d'erreur que cette absorption de la vapeur d'eau contenue dans l'air aurait pu introduire dans nos expériences, nous avons porté la température de la salle à environ 25°; puis, la pile étant placée dans une position déterminée, on notait successivement les déviations que donnaient le faisceau direct, le faisceau qui avait traversé la cuve de chloroforme iodé, et enfin celui qui avait traversé le verre vert. On mettait la pile dans une autre position et l'on faisait de même. Les expériences successives avaient lieu à des intervalles de temps égaux. On a obtenu ainsi :

TABLEAU XV.

Angle formé par l'axe de la pile avec la normale.	Intensités relatives.		
	Faisceau direct.	Cuve interposée.	Verre vert interposé.
Salmiac (Soleil).			
35°	0,63	0,65	0,65
40	0,62	0,65	0,65
45	0,62	0,65	0,65
50	0,59	0,60	0,60
55	0,56	0,55	0,55
60	0,5	0,5	0,5
Iodure de potassium (Lampe).			
30	0,75	0,75	0,76
35	0,75	0,75	0,76
40	0,71	0,75	0,72
45	0,70	0,73	0,69
50	0,62	0,66	0,62
55	0,54	0,56	0,55
60	0,5	0,5	0,5

Ce Tableau nous montre que l'angle limite est encore indépendant de la température de la source. Les résultats sont les mêmes avec le chlorhydrate d'ammoniaque, les bromures de potassium et de sodium, que l'on emploie

comme source de chaleur le soleil ou la lampe. L'iodure de sodium seul a fait exception ; cela tient à ce que le sel que l'on peut se procurer dans le commerce n'est pas anhydre, mais qu'en réalité il a pour formule

$$NaI + 2HO.$$

La particularité que présentent le sel gemme (Melloni) et la sylvine (Magnus) appartient donc aussi aux chlorures, bromures et iodures isomorphes et anhydres. Ces corps, qui ont même formule chimique, qui cristallisent dans le même système, possèdent donc la même propriété physique au point de vue de la diathermanéité ([1]) ; ce qui confirme une fois de plus l'analogie des propriétés physiques que présentent les corps isomorphes ([2]).

VIII. — Influence de l'état de pulvérisation.

Nous avons étudié la diffusion de la chaleur par une plaque formée de poudre de verre grossièrement pulvérisée, soumise à l'influence des rayons émis par une lampe Bourbouze-Wiesnegg. L'épaisseur d'une de ces plaques étant $1^{mm},6$, l'angle limite a été de 50°, ce qui donne pour l'épaisseur limite 2,58. Cette même poudre était pulvérisée à nouveau. Une plaque d'épaisseur $1^{mm},37$ nous a donné pour angle limite 45°, et pour épaisseur limite 1,93. Enfin, dans une dernière expérience, cette poudre avait été réduite à l'état de pulvérisation le plus parfait. On a alors obtenu pour épaisseur limite environ 1^{mm}, ce qui prouve donc que l'épaisseur limite dépend de l'état de pulvérisa-

([1]) M. Schultz Sellack a trouvé que le chlorure et le bromure d'argent, les chlorures d'étain et de soufre, transmettent très bien la chaleur obscure (Jamin et Bouty, *Cours de Physique*, t. III, 3e fascicule, p. 65).

Suivant M. Tyndall, l'iodure d'éthyle est presque aussi diathermane que le sel gemme pour les chaleurs obscures.

([2]) Le sel gemme, la sylvine et le salmiac n'ont aucune action sur la lumière polarisée.

tion des substances employées, et qu'elle est d'autant plus grande que les grains sont plus gros. Ce résultat est, du reste, facile à expliquer. Pour une même épaisseur de la plaque, le nombre des grains est d'autant plus faible que l'état de pulvérisation est moindre, et par suite aussi le nombre des réflexions irrégulières.

Il résulte de là que la comparaison des nombres obtenus dans les Chapitres précédents n'est rigoureuse qu'autant qu'on opère sensiblement dans les mêmes conditions. Remarquons qu'il n'existe pas de moyen précis d'évaluer le degré de pulvérisation d'une poudre.

IX. — Influence de la compression.

Nous avons encore opéré sur de la poudre de verre finement pulvérisée, mais comprimée en la serrant entre deux lames de verre. Dans ces conditions, la loi du cosinus s'est encore vérifiée; toutefois, la plaque a présenté un pouvoir réflecteur au voisinage de la normale, d'autant plus grand que la poudre avait été plus comprimée. L'épaisseur limite est devenue un peu plus petite que 1^{mm}.

En inclinant le faisceau incident et plaçant la pile dans la direction de la réflexion régulière, les déviations ont été plus fortes que celles données par une même plaque, mais non comprimée; ce qui met bien en évidence l'introduction de la réflexion spéculaire par suite de la compression des poudres.

X. — Remarques sur quelques conclusions de M. Maquenne.

M. Maquenne, dans son travail sur la diffusion de la chaleur par les feuilles, employait, pour calculer les déviations que la pile aurait données si la loi du cosinus avait été applicable, la même méthode que F. de la Provostaye et P. Desains. Il a trouvé ainsi qu'un grand nombre de feuilles, surtout à l'envers, se conduisaient comme les sub-

stances mates, et par suite suivaient sensiblement la loi du cosinus de l'obliquité ; mais que quelques-unes, et surtout à l'endroit, dont la surface est luisante et polie, se rapprochaient des substances qui, comme l'argent en poudre et le platine platiné, présentaient un commencement de pouvoir réflecteur. Cette difficulté avait conduit ce physiologiste à renoncer à la méthode directe pour déterminer les pouvoirs diffusifs des feuilles. M. Maquenne a trouvé que, pour les feuilles un peu épaisses, l'envers diffusait davantage, ce qui est facile à prévoir si l'on tient compte de la réflexion ; mais que d'autres fois, et principalement pour les feuilles à parenchyme très mince, dont les deux faces présentaient sensiblement la même teinte, c'était l'inverse qu'on observait. On peut expliquer cette anomalie en faisant intervenir l'influence de l'épaisseur de la lame diffusante. Si l'on fait une coupe du limbe de la feuille, on sait qu'à l'endroit se trouve un tissu compact, le tissu en palissade, tandis qu'à l'envers se trouve un tissu lacuneux. Si l'on formait deux plaques diffusantes, contenant le même nombre de molécules, l'une avec celles de l'endroit de la feuille, l'autre avec celles de l'envers, cette dernière aurait une épaisseur plus faible, et par suite diffuserait moins ; car, le parenchyme étant très mince, cette épaisseur peut devenir plus faible que l'épaisseur limite.

D'un autre côté, cet accroissement de l'épaisseur limite, quand la température de la source diminue, permet d'expliquer un autre résultat de M. Maquenne.

« A mesure que la température de la source diminue, les propriétés diffusantes des deux faces d'une feuille se rapprochent davantage, et l'on ne trouve plus de différence sensible quand on emploie la chaleur du cube à 100°. »

Tout d'abord, il résulte de la discussion de la formule de Fresnel, relative à la réflexion,

$$I = \frac{1}{2}\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + \frac{1}{2}\frac{\tan^2(i-r)}{\tan^2(i+r)},$$

que la chaleur de grande longueur d'onde se réfléchit régulièrement moins que celle de petite longueur d'onde. Par suite, quand la température de la source diminue, l'endroit de la feuille réfléchit régulièrement de moins en moins de chaleur. D'un autre côté, l'épaisseur limite augmentant, les deux plaques diffusantes formées, l'une avec les molécules de l'endroit, l'autre avec celles de l'envers, peuvent très bien avoir des épaisseurs voisines et toutes deux plus faibles que l'épaisseur limite, ce qui les met dans les mêmes conditions.

XI. — Discussion des résultats obtenus par M. Knut Angström.

M. Knut Angström fixe les corps soumis aux expériences sur une plaque de cuivre, bonne conductrice de la chaleur, ce qui lui permet de négliger le rayonnement extérieur de la plaque, dû à son échauffement pendant la durée de l'observation. De plus, pour éviter la réflexion de la chaleur sur cette plaque de cuivre, on la recouvre tout d'abord d'une feuille de papier très mince, noircie au noir de fumée. Ce papier est fixé à la plaque de cuivre par un mélange de cire et de colophane, ce qui permet, dit-il, « sans endommager la surface supérieure qui est noircie, de la plonger dans de l'eau » contenant en suspension la poudre du corps soumis à l'expérience. Dans d'autres cas, le papier étant légèrement humide, on le saupoudre d'alun et de sel gemme pulvérisé, donnant ainsi des plaques d'environ 2^{mm} d'épaisseur.

J'ai fait des plaques de noir de fumée en suivant les indications données par M. Knut Angström, et j'ai toujours trouvé que ces plaques présentaient un pouvoir réflecteur sensible. Ainsi, le rayon incident faisant un angle de 20° avec la normale, la pile placée dans la direction du rayon

réfléchi a donné une déviation de 1°,25. Dans les mêmes conditions pour un angle de 40°, la déviation était sensiblement 1°,5. Si, laissant le rayon incident fixe, on déplace la pile dans d'autres régions, on obtient une déviation presque nulle, ce qui démontre l'influence du pouvoir réflecteur du papier, et peut-être même du cuivre, malgré la présence de la couche de noir de fumée. Sur ces plaques j'ai placé du cinabre, et même du verre pulvérisé. Le faisceau calorifique incident étant normal à la plaque diffusante, j'ai constaté par comparaison avec une plaque identique, préparée comme je l'ai indiqué, que les déviations étaient toujours plus fortes quand la pile était placée au voisinage de la normale. Même dans ces conditions, l'influence du pouvoir réflecteur de la couche sous-jacente apparaît.

Pour représenter les résultats de ses expériences, M. Knut Angström s'est servi d'une construction graphique semblable à celle qu'a donnée Bouguer (¹).

A partir de l'élément de la plaque diffusant la chaleur, on porte dans la direction de chaque rayon son intensité relative. Les points ainsi obtenus représentent une surface que l'auteur appelle *surface de diffusion*. Les déterminations se font dans le plan d'incidence, dans un plan perpendiculaire à celui-là et contenant la normale, et dans un plan perpendiculaire au plan d'incidence, contenant le rayon réfléchi. L'auteur énonce les propositions suivantes :

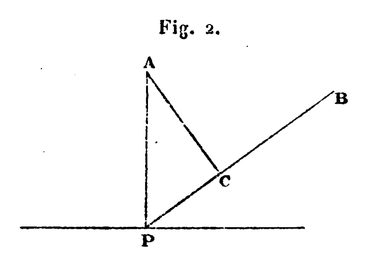
1° Dans le cas de l'incidence normale, la diffusion est symétriquement distribuée autour de la normale (²), et la surface de diffusion est un ellipsoïde de révolution allongé dont l'axe de rotation est la normale.

(¹) *Traité d'Optique*, ouvrage posthume de Bouguer, publié par M. l'abbé de la Caille (1760).

(²) Proposition déjà énoncée par F. de la Provostaye et P. Desains.

Si PA représente l'intensité de la diffusion dans la direction de la normale, pour avoir l'intensité de la diffusion dans une direction quelconque PB, il suffit, puisque la loi du cosinus de l'obliquité est générale, comme nous l'avons établi, d'abaisser la perpendiculaire AC sur cette

Fig. 2.



direction. Le triangle PCA étant rectangle, on voit que le lieu des points C est une sphère décrite sur PA comme diamètre. La surface de diffusion est donc une sphère et non un ellipsoïde.

2° L'angle d'incidence croissant, la surface de diffusion conserve sa forme symétrique autour de la normale, mais l'ellipsoïde s'aplatit, devient une sphère pour un angle de 30° environ, puis un ellipsoïde de révolution aplati.

M. Knut Angström obtient évidemment ce résultat parce qu'il ne tient pas compte du pouvoir réflecteur de la couche sous-jacente, comme je l'ai montré plus haut. Si le rayon incident est normal, la réflexion se faisant dans cette direction, les déviations doivent augmenter dans ce sens; par contre, si le rayon incident est incliné, le rayon réfléchi augmente la déviation dans le sens de la réflexion régulière, et la surface doit s'aplatir.

3° Le pouvoir de diffusion suivant la normale diminue quand l'angle d'incidence croît.

4° La symétrie autour de la normale paraît subsister

jusqu'à $i = 80°$, malgré la présence de la réflexion régulière.

Remarquons que, si l'on n'étudie que la diffusion, la symétrie ne doit pas être troublée.

Toutefois l'auteur constate que la symétrie est troublée quand les substances (gypse et papier à lettre) présentent un pouvoir réflecteur. Les surfaces de diffusion restent encore des ellipsoïdes, mais la diffusion maxima, et par suite le grand axe de l'ellipsoïde, sont situés dans la direction de la réflexion régulière.

Cette conclusion de M. Knut Angström ne fait que confirmer ce que nous avons dit plus haut sur la présence du pouvoir réflecteur dans toutes les recherches qu'il a entreprises sur la diffusion de la chaleur.

Pour voir si, lors de la diffusion, les rayons dans des directions diverses sont soumis à des absorptions diverses, il plaçait devant l'ouverture de son thermomètre différentiel électrique des plaques de pouvoirs absorbants différents, telles que des plaques d'ébonite, d'alun et des verres rouge et bleu. Il a constaté que la distribution ne variait pas avec ces différentes sortes de chaleur aussi longtemps que la réflexion régulière n'entrait pas en jeu ; autrement dit que les surfaces de diffusion étaient semblables pour les diverses espèces de chaleur. C'est ce que j'ai constaté aussi, comme nous l'avons vu précédemment.

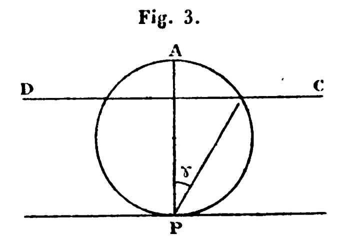
Des recherches anciennes faites sur ce sujet, l'auteur conclut à l'influence de l'épaisseur de la couche diffusante.

Il détermine l'épaisseur de ses plaques au moyen du microscope. Il trouve que la diffusion diminue avec l'épaisseur de la couche, et qu'elle atteint un maximum quand l'épaisseur de la plaque augmente (résultats auxquels on devait s'attendre). Enfin il montre que la surface de diffusion s'aplatit sans perdre sa symétrie autour de la nor-

male quand l'épaisseur de la plaque diminue, tout en restant un ellipsoïde ([1]).

En se reportant aux résultats de mes expériences, on peut remarquer que, lorsque la plaque diffusante a une épaisseur plus faible que l'épaisseur limite, la loi du cosinus de l'obliquité est brusquement rompue pour une certaine valeur de l'angle de diffusion, et que les déviations obtenues pour des angles plus petits restent sensiblement constantes, surtout lorsque les plaques soumises aux expériences ne présentent pas de pouvoir réflecteur. Ne serait-il pas possible d'expliquer ce qui se passe en admettant que la sphère de diffusion se trouve coupée par un plan

Fig. 3.



CD, correspondant à l'angle limite γ? La calotte inférieure de la sphère ne représenterait-elle pas la chaleur diffusée? La calotte supérieure ne représenterait-elle pas la chaleur qui a traversé la plaque, puisque, comme nous l'avons établi, une partie de la chaleur incidente traverse ces plaques ([2])?

([1]) Pour expliquer ce phénomène, M. Knut Angström s'appuie sur deux hypothèses et en déduit une formule mathématique (voir *Journal de Physique*, 2e série, t. V, juin 1886).

([2]) Pour les autres résultats obtenus par M. Knut Angström, voir *Journal de Physique*, 2e série, t. V, janvier 1886.

XII. — Détermination des pouvoirs diffusifs.

Il faut évidemment rapporter les intensités de la chaleur diffusée à la quantité de chaleur incidente, en prenant cette dernière pour unité. Ce rapport est, comme on sait, ce qu'on entend par pouvoir diffusif. Pour faire cette comparaison, j'ai suivi la méthode indiquée par F. de la Provostaye et P. Desains dans leur Mémoire sur la diffusion de la chaleur, méthode qui se trouve du reste détaillée d'une façon complète dans la thèse de M. Maquenne sur la détermination des pouvoirs absorbants et diffusifs. Cette méthode m'a donné pour le pouvoir diffusif de la céruse, dans le cas de la chaleur solaire, 0,82, nombre identique à celui qu'avaient trouvé F. de la Provostaye et P. Desains, et pour cette même substance, dans le cas de la chaleur émise par la lampe Bourbouze-Wiesnegg, 0,76, nombre se rapprochant de ceux qu'a donnés M. Maquenne :

Pouvoir diffusif méthode directe)........	0,74	0,78
Pouvoir absorbant......................	0,24	0,22
Pouvoir diffusif (déduit par différence)....	0,76	0,78

Ceci fait, on observe la déviation du galvanomètre produite par la chaleur diffusée par la céruse, et, sans rien changer aux positions relatives, on substitue à la céruse une plaque quelconque ; on lit la nouvelle déviation. Le rapport de la dernière déviation à la première est toujours le même, quelle que soit la direction de diffusion, pourvu toutefois qu'on se place dans des conditions telles que la loi du cosinus soit applicable. C'est pour cette raison que j'ai toujours placé la pile à 60° ou 45° de la normale.

TABLEAU XVI.

	Soleil.			Lampe.		
		Pouvoir			Pouvoir	
Substances.	Rapport.	diffusif.	absorb.	Rapport.	diffusif.	absorb.
Céruse, etc. (¹)........	1	0,82	0,18	1	0,76	0,24
Jaune de chrome.......	0,85	0,69	0,31	0,85	0,646	0,354
Mélange de jaune de chrome et de céruse...	0,96	0,78	0,22	0,96	0,73	0,27
Soufre en canon........	0,90	0,738	0,262	0,90	0,68	0,32
Soufre en fleur.........	0,90	»	»	0,90	»	»
Iodure de plomb.......	0,80	0,656	0,344	0,80	0,61	0,39
Mélange de céruse et de cinabre..............	0,83	0,68	0,32	0,97	0,74	0,26
Cinabre cristallisé (Rouge écarlate).....	»	»	»	0,95	0,72	0,28
Cinabre amorphe (vermillon)..............	0,60	0,49	0,51	0,93	0,71	0,29
Minium................	»	»	»	0,90	0,68	0,32
Iodure de mercure, HgI^2.	»	»	»	0,89	0,676	0,324
Oxyde rouge de mercure (²).............	»	»	»	0,86	0,65	0,35
Oxyde jaune de mercure.	»	»	»	0,82	0,62	0,38
Argent en poudre......	0,56	0,46	0,54	»	»	»
Vert Schweinfurth.....	0,68	0,56	0,44	0,70	0,53	0,47
Vert de chrome........	0,49	0,40	0,60	0,55	0,42	0,58
Bleu Thenard..........	0,44	0,36	0,64	0,43	0,32	0,68
Mélange de jaune de chrome et de bleu Thenard................	0,48	0,39	0,61	0,48	0,36	0,64
Bleu outremer..........	0,42	0,34	0,66	0,42	0,32	0,68
Silicate de cobalt.......	0,41	0,33	0,67	0,40	0,30	0,70
Protoxalate de fer (jaune sale)................	»	»	»	0,55	0,42	0,58
Trisulfure d'antimoine, brun orange (³)......	»	»	»	0,65	0,49	0,51
Trisulfure d'antimoine noir (⁴)..............	»	»	»	0,62	0,47	0,53
Sulfure de mercure noir (⁵)	»	»	»	0,25	0,19	0,81

(¹) Spath d'Islande, arragonite, carbonates de chaux et de strontiane, poudre de verre.

(²) Cet oxyde rouge avait été légèrement pulvérisé et présentait alors une teinte orangée. Une pulvérisation prolongée a ramené cet oxyde à l'état d'oxyde jaune.

(³) Amorphe (Fuchs); devient noir par pulvérisation prolongée.

(⁴) Plutôt gris bleu.

(⁵) Sa couleur n'a pas changé par la pulvérisation.

Ce Tableau nous montre tout d'abord que, le pouvoir diffusif de la céruse étant pris pour unité, les pouvoirs diffusifs des autres substances blanches sont les mêmes pour une source déterminée. Toutefois, nous devons remarquer que cette propriété n'appartient qu'aux substances blanches anhydres. Nous avons déjà étudié l'influence de l'absorption de la vapeur d'eau par les chlorures, bromures et iodures alcalins. Nous avons vu que les déviations données par la pile, et par suite le pouvoir diffusif, diminuaient d'autant plus vite que la substance était plus avide d'eau. Nous avons fait quelques expériences sur le chlorhydrate d'ammoniaque et l'iodure de sodium, à différents états d'hydratation. On a trouvé que le pouvoir diffusif était d'autant plus faible que ces sels contenaient plus d'équivalents d'eau. On se trouve alors en présence d'un mélange : le sel anhydre d'une part et, d'autre part, l'eau, dont le pouvoir absorbant est très grand. On établira dans la suite la loi qui régit la diffusion de la chaleur pour un mélange de substances.

Ce même Tableau nous fait voir que, le pouvoir diffusif de la céruse étant toujours pris pour unité, celui du jaune de chrome est exprimé par le même nombre, aussi bien dans le cas de la chaleur solaire que dans le cas de la chaleur émise par la lampe Bourbouze-Wiesnegg. Il en est sensiblement de même pour les autres corps étudiés. Il est donc permis de conclure que, si l'on détermine expérimentalement le pouvoir diffusif du blanc de céruse pour différentes sources de chaleur, on obtiendra les pouvoirs diffusifs des autres substances mates en multipliant ce pouvoir diffusif de la céruse par des coefficients constants, que l'on aura déterminés une fois pour toutes [1]

[1] Le cinabre présente une exception à cette règle dans le cas de la lampe Bourbouze-Wiesnegg et présenterait sans doute cette exception pour toute autre source de chaleur, dont la température serait encore plus faible.

et que nous appellerons *coefficients de proportionnalité.*

Il était important de faire une nouvelle série d'expériences pour vérifier ce nouveau résultat. La source de chaleur était la lampe Bourbouze-Wiesnegg. Les rayons calorifiques tombaient normalement sur des plaques de céruse, de jaune de chrome, de vert de chrome et de bleu Thenard. L'axe de la pile était placé à 45° de la normale; on notait les déviations du galvanomètre d'abord pour le faisceau direct, puis quand on interposait sur le trajet des rayons calorifiques, soit une cuve contenant du chloroforme iodé, soit un verre rouge, soit un verre vert ou un verre bleu. La composition des radiations émises par la lampe est évidemment altérée par l'interposition de ces substances, et inégalement. On rapportait les déviations obtenues avec une plaque diffusante, du jaune de chrome par exemple, à celles que donnait le blanc de céruse, dans les mêmes conditions expérimentales. On a trouvé :

TABLEAU XVII.

		Céruse.	Jaune de chrome.	Vert de chrome.	Bleu Thenard.
Faisceau direct..	Déviat.	21°	17°,75	11°	9°,25
	Rapp..	1	0,84	0,52	0,44
Cuve de chloroforme iodé.	Déviat.	12,5	10,5	6,25	5
	Rapp..	1	0,84	0,50	0,40
Verre rouge.....	Déviat.	17	14	8,75	7,25
	Rapp..	1	0,82	0,51	0,42
Verre vert......	Déviat.	13	11,25	6,5	5,25
	Rapp..	1	0,86	0,50	0,40
Verre bleu......	Déviat.	9,25	»	5	3,75
	Rapp..	1	»	0,54	0,40

Ce qui confirme la règle énoncée précédemment.

Comparons les nombres donnés dans le Tableau XVI à ceux qui ont été obtenus antérieurement.

TABLEAU XVIII.

Pouvoir absorbant.

	Soleil (F. de la Provostaye et P. Desains). — Méthode		Lampe (M. Maquenne). —
	directe.	indirecte.	Méthode directe.
Céruse	0,19	0,18	0,24 et 0,22
Chromate de plomb	0,32	0,34	0,22 et 0,21
Cinabre	0,51	0,52	» »
Minium	»	»	0,25 et 0,24
Argent en poudre	0,30 et 0,21	0,24	» »

L'étude comparée de ces Tableaux nous montre une différence entre les nombres obtenus par M. Maquenne et les miens pour le chromate jaune de plomb; mais il y a concordance avec ceux qui ont été donnés par F. de la Provostaye et P. Desains, ce que l'on peut expliquer avec M. Maquenne en remarquant que le jaune de chrome, employé comme matière colorante, ne se trouve jamais pur dans le commerce, mais bien à l'état de mélange avec d'autres substances qui en rendent la composition chimique essentiellement variable.

Nous avons déterminé le pouvoir diffusif de l'argent en poudre en supposant la loi du cosinus de l'obliquité applicable à cette substance et en nous plaçant dans des conditions expérimentales telles que cette loi se trouvait vérifiée; mais nous n'avons pas tenu compte de la réflexion qui accompagne dans ce cas la diffusion. C'est ce qui fait que nous avons obtenu, pour le pouvoir absorbant de l'argent en poudre, un nombre beaucoup plus fort que celui

qu'avaient trouvé F. de la Provostaye et P. Desains Or, pour cette substance, on peut écrire l'équation

$$1 = r + d + a,$$

r, d et a étant les proportions de chaleur réfléchie, diffusée et absorbée. Nous avons trouvé

$$d = 0,46.$$

F. de la Provostaye et P. Desains donnent pour le pouvoir absorbant de l'argent en poudre, déterminé directement, 0,30 et 0,21, dont la moyenne est 0,25 ; l'équation précédente nous donne

$$r = 0,29.$$

Or, ces physiciens ont déterminé directement, par une sommation d'intégrales, la somme du pouvoir diffusif et du pouvoir réflecteur de l'argent en poudre. Ils ont trouvé 0,76. Si de ce nombre nous retranchons 0,46, valeur que nous avons obtenue pour le pouvoir diffusif seul, on trouve pour le pouvoir réflecteur 0,30.

Les valeurs ainsi obtenues pour le pouvoir réflecteur spéculaire de l'argent en poudre sont trop rapprochées pour pouvoir mettre en doute cette méthode qui permet dans tous les cas de séparer le pouvoir réflecteur du pouvoir diffusif.

Le Tableau XVI nous montre aussi que le pouvoir diffusif d'une substance diminue quand la température de la source s'abaisse; dès lors, le pouvoir absorbant augmente. Cette remarque vient confirmer un des résultats antérieurs. Nous avons dit que l'épaisseur limite relative à la diffusion augmentait quand la température de la source diminuait; il s'ensuit que cette épaisseur varie dans le même sens que le pouvoir absorbant. Il est donc permis d'admettre que cette épaisseur limite, déterminée au moyen de la diffusion, est précisément celle qui est né-

cessaire à l'absorption complète des rayons calorifiques. En étudiant le pouvoir émissif des poudres, Melloni avait été conduit à attribuer toute l'influence à l'état physique de la couche rayonnante. Des expériences de MM. Masson et Courtépée ([1]) semblaient confirmer cette hypothèse. M. J. Tyndall ([2]), en comparant des poudres rouges à des poudres rouges, des poudres noires à des poudres noires et des poudres blanches à des poudres noires, a montré que la couleur n'a pas d'influence, et que la constitution chimique, loin d'être sans valeur aucune, a l'influence prédominante sur la valeur du rayonnement.

Notre étude sur la détermination des pouvoirs diffusifs nous montre que la couleur et, par suite, l'état physique ont une influence, sinon unique, du moins prédominante. Ainsi le biiodure de mercure et le minium, tous deux d'un rouge brillant et chimiquement très différents, ont sensiblement le même pouvoir diffusif

Hg^2I	0,676
$2PbO, PbO^2$	0,68

Il en est de même de l'iodure de plomb et de l'oxyde jaune de mercure dont les pouvoirs diffusifs sont 0,61 et 0,62.

Le sulfure de mercure cristallisé et rouge écarlate, le vermillon et le sulfure de mercure noir, chimiquement identiques, ont des pouvoirs diffusifs différents : 0,72, 0,71 et 0,25; la même observation s'applique à l'oxyde rouge de mercure et à l'oxyde jaune, ainsi qu'aux deux variétés de trisulfure d'antimoine.

Ces deux derniers exemples montrent bien l'influence de l'état physique, car une pulvérisation prolongée per-

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXV, p. 936.

([2]) *Influence des couleurs*, p. 73.

met de passer du premier état au second. La constitution chimique restant donc la même, on voit qu'une action physique peut faire varier la valeur du pouvoir diffusif, ce qui permet d'expliquer la remarque faite par Melloni ([1]), dans son travail sur la diffusion de la chaleur : « L'intensité de la diffusion paraît dépendre principalement du degré de clarté que possède la teinte de la surface; mais je ne puis rien affirmer de bien positif à cet égard, n'ayant opéré que sur un petit nombre de corps. »

XIII. — Sur les couleurs des corps.

Pour expliquer les couleurs des corps, Newton admet qu'ils décomposent à leur surface la lumière incidente, en absorbant une partie des rayons qui la composent, et renvoient l'autre par diffusion, de manière que celle-ci se trouve colorée parce qu'elle n'est plus composée de rayons simples réunis dans les mêmes proportions que dans la lumière incidente.

Beaucoup de matières ont des couleurs vives, tout à fait semblables aux teintes du spectre, et paraissent simples; mais elles ne le sont pas absolument, et on les voit se résoudre, par le prisme, en un groupe de couleurs voisines. Il a régné pendant longtemps une grande confusion dans la manière de désigner les couleurs. Des tentatives assez nombreuses ont été faites pour mettre de l'ordre dans ces déterminations, et c'est à M. Chevreul qu'est due la première solution satisfaisante de la question ([2]). Pour M. Chevreul, le *ton* d'une nuance (résultat du mélange des couleurs pures en diverses proportions) dépend de la quantité de « blanc ou de noir » qui se trouve mélangée à cette nuance.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXV, p. 348.

([2]) *De la loi du contraste simultané des couleurs*, p. 87.

M. von Bezold ([1]), prenant pour base les trois couleurs physiologiques fondamentales d'Helmholtz, a défini une couleur par trois quantités, analogues à celles qui peuvent déterminer l'intensité d'une force et son point d'application dans un plan. Ces trois quantités sont : le *ton*, c'est-à-dire la longueur d'onde de la couleur spectrale correspondante, l'*intensité totale* et le *degré de saturation*. Dans ce qui suit, nous n'aurons à nous occuper que du *ton* de la couleur. Toutefois, nous devons faire remarquer qu'il y a des tons (von Bezold) qui n'existent pas dans le spectre.

Pour comparer une matière pigmentaire aux couleurs spectrales (ton), M. von Bezold prend un spectroscope ordinaire ([2]). A cette méthode du spectroscope, j'ai substitué celle du spectrophotomètre. Je me suis servi du spectrophotomètre de M. Gouy ([3]) qui se trouve au laboratoire d'enseignement de la Physique à la Sorbonne.

Sans revenir sur la description de cet appareil, je rappellerai qu'il est nécessaire de rendre la source placée devant les nicols plus forte que l'autre, et qu'il est utile qu'elle soit du même ordre de grandeur, en tenant compte de la perte par réflexion sur le miroir; autrement dit, les nicols ne doivent pas être trop près de l'extinction, pour que la sensibilité ne soit pas trop petite. C'est pour cette raison que M. Gouy s'est servi d'un miroir en verre noir lorsqu'il avait à étudier des sources faibles et très inférieures à la lampe à gaz placée devant les nicols.

Comme, dans mes expériences, j'étais forcé de comparer à la source de lumière L', prise comme terme de comparaison, d'abord une lumière assez intense, puis une lumière

---

([1]) Von Bezold, *Sur la loi du mélange des couleurs physiologiques fondamentales* (*Journal de Physique*, 1re série, t. III, p. 155).

([2]) *Comparaison des pigments et des couleurs spectrales* (*Journal de Physique*, 1re série, t. V, p. 350).

([3]) *Recherches photométriques sur les flammes colorées* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XVIII; et *Journal de Physique*, t. IX, p. 19).

très faible, comme celle qui est renvoyée par des plaques diffusantes, j'ai dû substituer un miroir de verre argenté à la première surface au miroir de verre noir, qui possède un pouvoir réflecteur trop faible et qui affaiblit beaucoup trop l'intensité de la lampe L'.

Devant le collimateur C', on place une lampe à gaz, système Bengel, munie d'un régulateur Giroux. Nous faisons tout d'abord tomber sur la fente du collimateur C les rayons émis par une lampe identique, munie aussi d'un régulateur. En faisant tourner le premier nicol qui accompagne le collimateur C', on détermine l'égalité pour les deux champs. Soient ω° l'angle lu sur le cercle divisé (l'angle 0° correspondant au cas où les nicols sont croisés), L_λ et L'_λ étant les intensités des lumières émises à la longueur d'onde λ par les lampes placées devant les collimateurs C et C'; R_λ le pouvoir réflecteur de l'argent à cette même longueur d'onde; a et a' étant les coefficients d'affaiblissement dus aux réfractions et aux absorptions que subissent les deux faisceaux lumineux dans l'appareil, on a

$$a' R_\lambda L'_\lambda \sin^2\omega = a L_\lambda.$$

On place la plaque diffusante devant le collimateur C, en l'inclinant d'un certain angle β sur l'axe de ce collimateur. Cette plaque reçoit normalement les rayons émis par la lampe L, la distance (comptée sur la ligne brisée) de cette plaque à la fente du collimateur restant la même. On détermine de nouveau l'égalité. Soit α l'angle lu sur le cercle divisé du collimateur C', on a

$$a' R_\lambda L'_\lambda \sin^2\alpha = a L_\lambda D,$$

D étant le pouvoir diffusif de la plaque sous l'angle β. En divisant ces deux équations membre à membre, on a

$$D = \frac{\sin^2\alpha}{\sin^2\omega}.$$

Dans ces expériences, l'angle β avait pour valeur $45°$. Elles nous ont montré que le spectre de diffusion donné par la plaque étudiée était complet et, par suite, qu'une matière colorée ne donnait pas seulement un groupe de couleurs voisines de sa couleur ordinaire, mais aussi toutes les couleurs spectrales, affaiblies dans des proportions que nous allons déterminer.

TABLEAU XIX.

Blanc de céruse.

λ.		α.	ω.	$\frac{\sin^2\alpha}{\sin^2\omega}$.
		° ′	° ′	
697	....	14	34,30	0,182
636	....	15,30	35	0,216
589,22	....	16,30	36	0,233
552	....	15,30	38	0,189
521	....	14,30	40	0,140
496	....	12	42	0,097
475	....	11	43	0,078
457	....	10	44,30	0,060
441	....	9,10	46	0,049

Si nous prenons pour abscisses les longueurs d'onde et pour ordonnées les valeurs numériques du rapport $\frac{\sin^2\alpha}{\sin^2\omega}$, nous pouvons construire une courbe. Nous conviendrons de prendre pour ton du blanc de céruse la longueur d'onde $0^{\mu},589$, qui correspond à l'ordonnée maximum de la courbe.

Remarquons que le maximum de l'angle α correspond à la même longueur d'onde. Les expériences relatées dans lesTableaux suivants nous ont donné le même résultat, à savoir que la position du maximum de lumière, déterminée par l'angle α, n'est pas changée par l'introduction dans le calcul de l'angle ω.

TABLEAU XX.

λ.	Cinabre. $\frac{\sin^2\alpha}{\sin^2\omega}$.	Jaune de chrome. $\frac{\sin^2\alpha}{\sin^2\omega}$.	Bleu Thenard. $\frac{\sin^2\alpha}{\sin^2\omega}$.
697........	0,1698	0,156	0,035
636........	0,154	0,178	0,018
606........	»	0,186	»
589........	0,049	0,184	0,0115
552........	»	0,133	0,0149
521........	0,012	0,105	0,0205
496........	»	0,060	0,044
475........	»	0,026	0,026
457........	0,003	0,010	0,0156
441........	»	0,005	0,0062

Le ton du cinabre correspond donc à la longueur d'onde $0^\mu,697$, c'est-à-dire à l'extrémité du spectre lumineux. Le ton du jaune de chrome est $0^\mu,606$, et celui du bleu Thenard $0^\mu,496$. Nous aurons à revenir sur ce dernier résultat.

XIV. — Du mélange des couleurs pigmentaires.

Pour trouver le ton résultant du mélange de deux couleurs, on emploie le plus souvent un disque de Newton, divisé en deux secteurs égaux ou inégaux, que l'on revêt des couleurs à composer, et l'on cherche par tâtonnements à couvrir le centre du disque d'un pigment tel que l'appareil animé d'un mouvement rapide de rotation présente la même teinte au centre et au bord.

A cette méthode, M. von Bezold (1) en a substitué une autre, d'un emploi plus rapide et plus sûr.

Quant à nous, nous avons eu recours au spectrophotomètre.

(1) *Journal de Physique*, 1re série, t. V, p. 352.

M. O.-N. Rood [1] est arrivé à comparer l'intensité lumineuse relative de différentes substances colorées. On prend un disque de carton recouvert d'une couche de la substance à étudier; au centre est un disque à secteurs blancs et noirs de dimensions relatives variables. On change le rapport des secteurs blancs aux secteurs noirs, jusqu'à ce qu'on obtienne, par une rotation rapide, un gris d'abord plus sombre, puis nettement plus clair, dans une deuxième expérience, que la couleur étudiée. La moyenne des deux rapports donne l'éclat relatif de la substance colorée, celui du carton blanc étant pris pour unité. Ces expériences donnent, pour la première fois, la démonstration d'une hypothèse avancée par Grassmann : que l'intensité totale d'un mélange de plusieurs couleurs est la somme des intensités de chacune des couleurs composantes [2].

MM. J. Macé de Lépinay et Nicati [3] se sont appuyés sur cette loi, trouvée par O. Rood, pour généraliser leurs conclusions relatives aux expériences photométriques. Toutefois, ils indiquent que cette généralisation leur semble permise, indépendamment de l'exactitude de cette loi.

L'hypothèse de Grassmann est relative aux couleurs naturelles; les mesures faites au spectrophotomètre permettent de donner une démonstration expérimentale de cette hypothèse dans le cas des couleurs pigmentaires. A cet effet, on a préparé des plaques formées des mélanges de blanc de céruse et de cinabre, de blanc de céruse et de jaune de chrome, et enfin de jaune de chrome et de bleu Thenard. On a obtenu les résultats suivants :

---

(1) *Journal de Physique*, 1re série, t. VIII, p. 215.
(2) *Zur Theorie der Farbenmischung* (*Pogg. Ann.*, LXXXIX).
(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXX, p. 189.

TABLEAU XXI.

	Céruse.		Jaune de chrome.
	Cinabre.	Jaune de chrome.	Bleu Thenard.
λ.	$\frac{\sin^2\alpha}{\sin^2\omega}$.	$\frac{\sin^2\alpha}{\sin^2\omega}$.	$\frac{\sin^2\alpha}{\sin^2\omega}$.
697	0,177	0,175	0,046
636	0,178	0,206	0,035
589	0,160	0,220	0,0282
552	»	0,174	0,0265
521	0,088	0,130	0,029
496	»	0,087	0,046
475	»	0,064	0,026
457	0,037	0,046	0,015
441	»	»	0,006

Le ton du premier mélange est voisin de $0^{\mu},636$; celui du second est sensiblement $0^{\mu},589$; quant à la plaque verte, obtenue en mélangeant du jaune de chrome et du bleu Thenard, sa longueur d'onde est $0^{\mu},496$. Nous reviendrons sur ce dernier résultat.

Soient C et J les proportions de blanc de céruse et de jaune de chrome qui entrent dans la composition du second mélange. A la longueur d'onde $0^{\mu},697$, l'hypothèse de Grassmann nous donne l'équation

$$C\,0,182 + J\,0,156 = (C + J)\,0,175,$$

d'où

$$\frac{C}{J} = 2,71.$$

Pour chaque longueur d'onde, on a une équation semblable, d'où l'on peut tirer la valeur du rapport $\frac{C}{J}$. On trouve ainsi

λ.	697.	636.	589.	552.	521	496.	475.	457.	
$\frac{C}{J}$ ...	2,71	2,8	2,76	2,73	2,50	2,70	2,71	2,57	Moyenne.... 2,685

Ce rapport est sensiblement constant.

Soient C et R les proportions de blanc de céruse et de cinabre qui entrent dans la composition du premier mélange; on trouve de même pour le rapport $\frac{C}{R}$ les nombres suivants :

λ.	697.	636.	589.	521.	457.		
$\frac{C}{R}$.....	1,44	1,58	1,52	1,46	1,47	Moyenne.....	1,494

Ce rapport est encore sensiblement constant.

Soient B et J les proportions de bleu Thenard et de jaune de chrome qui entrent dans la composition de la plaque verte, on trouve pour le rapport $\frac{B}{J}$:

λ.	697.	636.	589.	552.	521.	496.	457.	441.		
$\frac{B}{J}$...	10	8,4	9,3	9,1	8,9	8	8,3	5	Moyenne......	9,57

Ce rapport, sensiblement constant, a une valeur un peu plus petite pour les faibles longueurs d'onde.

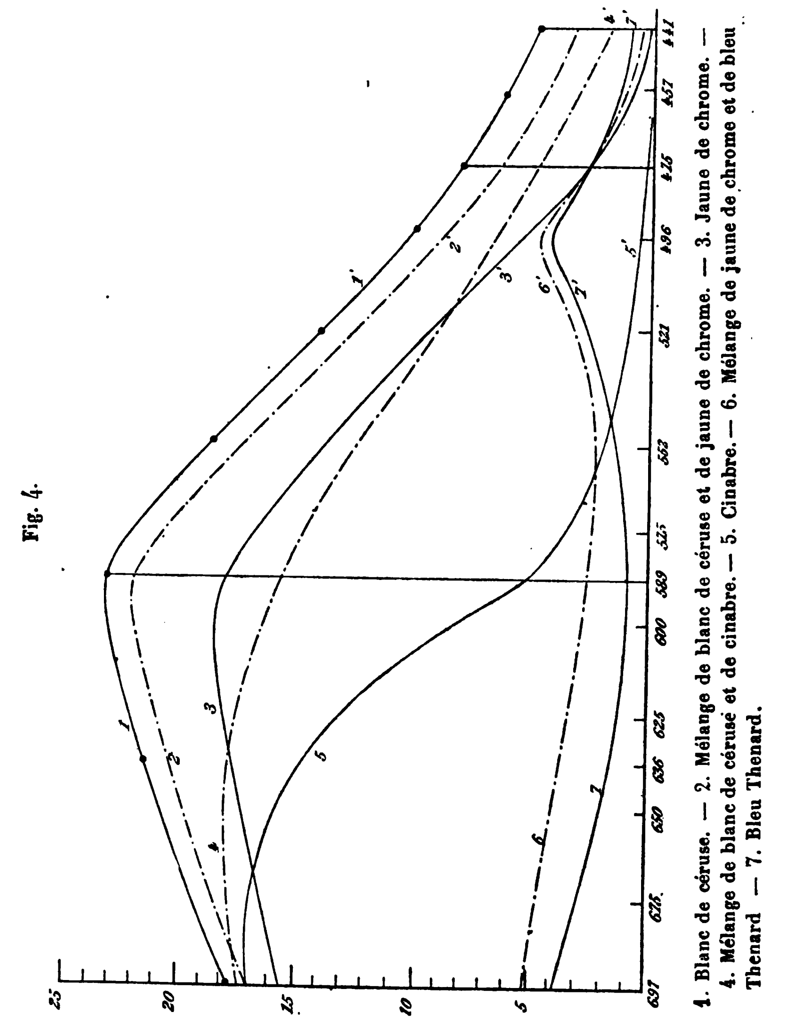
Il est donc exact de dire que l'intensité d'un mélange de plusieurs couleurs pigmentaires est la somme des intensités de chacune des couleurs composantes, et cela à toutes les longueurs d'onde. La loi étant démontrée pour chacune des parties du spectre, elle est évidemment vraie pour l'ensemble de la lumière diffusée par le corps soumis à l'expérience, ce que O. Rood avait vérifié.

Remarque I. — Cette hypothèse de Grassmann, étendue aux couleurs pigmentaires, est bien établie pour des mélanges de poudres blanche, jaune et rouge; mais elle ne l'est pas aussi rigoureusement pour un mélange de jaune de chrome et de bleu Thenard. Cela tient à ce que le degré d'approximation de la loi est du même ordre de grandeur que les erreurs d'expériences, quand le mélange étudié contient du bleu ou du violet.

Remarque II. — A la longueur d'onde $0^{\mu},475$, les

trois courbes figuratives du jaune de chrome, du bleu

Fig. 4.



1. Blanc de céruse. — 2. Mélange de blanc de céruse et de jaune de chrome. — 3. Jaune de chrome. — 4. Mélange de blanc de céruse et de cinabre. — 5. Cinabre. — 6. Mélange de jaune de chrome et de bleu Thenard — 7. Bleu Thenard.

Thenard et de la plaque verte se coupent au même point, comme le montre la *fig.* 4 (¹).

(¹) M. P. Philippon, répétiteur à la Faculté des Sciences de Paris, a

Remarque III. — Les courbes figuratives du bleu Thenard et de la plaque verte, mélange de jaune de chrome et de bleu Thenard, présentent chacune deux maxima, l'un à l'extrême rouge et l'autre dans la région du spectre qui correspond à la teinte de la poudre étudiée. C'est ce dernier maximum que nous conviendrons de prendre pour définir le ton de la substance. De nos déterminations on peut conclure que le bleu Thenard n'est pas une couleur simple, mais une couleur composée de rouge et de bleu. Ajoutons que l'étude spectrophotométrique, telle que nous l'avons faite, nous permettra toujours de reconnaître si une substance donnée est simple ou composée, suivant qu'elle présentera un ou plusieurs maxima.

Remarque IV. — Il est intéressant de rapprocher des valeurs obtenues précédemment pour les rapports $\frac{C}{J}$, $\frac{C}{R}$ et $\frac{B}{J}$, celles que l'on peut calculer par la considération des pouvoirs diffusifs. Nous avons trouvé pour les pouvoirs diffusifs relatifs (celui de la céruse étant pris pour unité)

Jaune de chrome	0,85
Mélange de jaune de chrome et de blanc de céruse.	0,96
Cinabre (Lampe B.-W.)	0,93
Mélange de cinabre et de blanc de céruse	0,97
Bleu Thenard	0,44
Mélange de bleu Thenard et de jaune de chrome.	0,48

En posant les équations

$$C\,1 + J\,0{,}85 = (C+J)\,0{,}96,$$
$$C\,1 + R\,0{,}93 = (C+R)\,0{,}97,$$
$$J\,0{,}85 + B\,0{,}44 = (J+B)\,0{,}48,$$

on obtient

$$\frac{C}{J} = \frac{11}{4} = 2{,}75, \qquad \frac{C}{R} = \frac{4}{3} = 1{,}33, \qquad \frac{B}{J} = \frac{37}{4} = 9{,}25.$$

eu l'obligeance de faire quelques déterminations au spectrophotomètre et est arrivé au même résultat.

En comparant ces rapports à ceux qui ont été obtenus précédemment, il est permis d'énoncer la proposition suivante : Le pouvoir diffusif d'un mélange de plusieurs substances mates est égal à la somme des pouvoirs diffusifs de chacune des substances composantes ([1]).

Remarque V. — On devait se demander ce que représentent les rapports $\frac{C}{J}$, $\frac{C}{R}$ et $\frac{B}{J}$. A cet effet, nous avons fait une série d'expériences en prenant quatre plaques diffusantes : 1° blanc de céruse; 2° cinabre; 3° mélange à poids égaux de blanc de céruse et de cinabre; 4° mélange de deux parties de blanc de céruse pour une partie de cinabre.

L'étude spectrophotométrique a donné pour le rapport $\frac{C}{R}$ les nombres suivants :

λ.	697.	636.	589.	521.	Moyenne.
Troisième plaque......	0,32	0,36	0,34	0,35	0,34
Quatrième plaque.....	0,66	0,69	0,65	0,64	0,66

On a déterminé aussi les densités du blanc de céruse et du cinabre, en découpant dans les plaques étudiées des rectangles.

Tableau XXII.

	Céruse	Cinabre.	
		1re expérience.	2e expérience.
	mm	mm	mm
Dimensions du rectangle... 1er côté...	16,4	30	15
Dimensions du rectangle... 2e côté...	29,6	30	20
Surface..................	485,44	900	300
Épaisseur de la plaque....	0,180	0,156	0,156
Volume....................	87,3792	1,404	0,468
Poids en milligrammes....	187	901	364
Densité..................	2,14	6,41	7,77
Moyenne..................	2,14		7,09

([1]) Loi analogue à celle de Dalton, relative au mélange des gaz.

Pour la troisième plaque, mélange de poids égaux de céruse et de cinabre, le rapport des volumes C et R des deux substances est

$$\frac{C}{R} = \frac{P}{2,14} \cdot \frac{7,09}{P} = 0,33.$$

Pour la quatrième plaque, le rapport est

$$\frac{C}{R} = \frac{2P}{2,14} \cdot \frac{7,09}{P} = 2\frac{7,09}{2,14} = 0,66.$$

L'épaisseur étant constante, les volumes sont proportionnels aux surfaces. En comparant les nombres obtenus dans cette série d'expériences, il est permis de conclure que les rapports $\frac{C}{R}$, $\frac{C}{J}$ et $\frac{B}{J}$ représentent les proportions vraies des poudres en volume ou en surface.

XV. — Des coefficients de proportionnalité.

Dans la première partie de ce travail, nous avons montré que, si l'on détermine expérimentalement le pouvoir diffusif du blanc de céruse pour différentes sources de chaleur, on obtient les pouvoirs diffusifs des autres substances mates, en multipliant ce pouvoir diffusif de la céruse par des coefficients constants, que l'on aura déterminés une fois pour toutes. Nous avons appelé ces coefficients constants *coefficients de proportionnalité*. Il est assez curieux de retrouver dans cette étude ces mêmes coefficients.

Nous avons vu que si l'on prend pour abscisses les longueurs d'onde et pour ordonnées les valeurs numériques du rapport $\frac{\sin^2\alpha}{\sin^2\omega}$, on obtient une courbe dont le maximum pour le jaune de chrome correspond à $\lambda = 0^{\mu},606$. L'ordonnée de la courbe a pour valeur 0,186. Comparons cette valeur à l'ordonnée de la courbe du blanc de céruse

à cette même longueur d'onde, que nous calculons par proportion, et qui est égale à 0,222.

Le rapport de ces ordonnées nous donne 0,83. Le rapport des pouvoirs diffusifs est 0,85.

En opérant de même pour les autres substances, on obtient les résultats suivants :

TABLEAU XXIII.

Substances.	Rapport des ordonnées.	Rapport des pouvoirs diffusifs.
Céruse...............	1	1
Mélange de céruse et de jaune de chrome.....	0,94	0,96
Jaune de chrome.......	0,83	0,85
Cinabre...............	0,932	0,93
Mélange de jaune de chrome et de bleu Thenard............	0,483	0,48
Bleu Thenard..........	6, 45	0,44

Donc, étant donnée une source calorifique et lumineuse, si cette source éclaire des substances mates colorées, si l'on détermine pour chacune de ces substances par un procédé spectrophotométrique analogue à celui que nous avons employé la courbe de ce pigment et surtout la valeur de l'ordonnée maximum, enfin si l'on compare cette dernière valeur à la valeur de l'ordonnée correspondante de la courbe du blanc de céruse, on obtiendra les coefficients de proportionnalité que nous avons pour la première fois mis en évidence dans la première partie de ce travail.

CONCLUSIONS.

De cette étude de la diffusion de la chaleur, on peut tirer les conclusions suivantes :

La loi du cosinus de l'obliquité, établie par F. de la Provostaye et P. Desains pour la céruse, le cinabre, le

soufre et le chromate jaune de plomb, s'applique à toutes les substances mates [1].

En adoptant la construction graphique de Bouguer, on voit que dans tous les cas la surface de diffusion est une sphère.

La loi du cosinus est vraie, quelle que soit la source de chaleur; elle est encore applicable, dans certaines limites, aux substances qui, comme l'argent en poudre, présentent un pouvoir réflecteur; et ce dernier résultat a permis de déterminer le pouvoir réflecteur spéculaire de cette substance et de donner une méthode permettant de séparer le pouvoir réflecteur du pouvoir diffusif, pour les substances qui présentent les deux phénomènes réunis.

Toutefois la diffusion exige, pour se faire dans les conditions normales, une certaine épaisseur de la plaque diffusante. On est donc conduit à admettre l'existence d'une épaisseur limite, qui peut être déterminée expérimentalement.

Cette épaisseur limite, variable avec chaque substance, dépend de l'état de pulvérisation des poudres et de leur état de compression; elle varie aussi avec la source de chaleur et augmente quand la température de la source diminue.

L'existence de cette épaisseur limite, et son accroissement quand la température de la source diminue ont

---

(1) Dans notre étude de la diffusion de la chaleur, nous avons toujours employé la chaleur composée. Il eût été intéressant de refaire les mêmes expériences avec de la chaleur simple, obtenue en décomposant la chaleur, soit du soleil, soit de la lampe Bourbouze-Wiesnegg, par un prisme. On aurait pu ainsi savoir si la loi du cosinus de l'obliquité était vraie pour une chaleur simple de longueur d'onde déterminée. A cet effet, les rayons diffusés par la plaque soumise à l'expérience étaient reçus sur un prisme. On promenait une pile linéaire dans le faisceau calorifique réfracté. Les déviations, mesurées par la méthode de Poggendorff, ont été trop faibles, même avec le soleil, pour nous permettre de mener à bien cette étude, et nous avons dû y renoncer.

permis d'expliquer des résultats obtenus par M. Maquenne dans son travail sur la diffusion de la chaleur par les feuilles des arbres.

Il nous a été aussi permis de conclure que les particules des substances transparentes conservaient leur diathermanéité, même quand ces substances avaient été pulvérisées.

On a vérifié la particularité que présentent le sel gemme et la sylvine. On a montré que cette propriété appartient aussi aux chlorures, bromures et iodures isomorphes, et retrouvé ainsi, par une étude physique, une loi admise en Chimie, la loi de l'isomorphisme.

Nous avons reconnu que, pour une source déterminée, toutes les substances blanches anhydres avaient le même pouvoir diffusif, et que ce dernier pouvoir devenait d'autant plus faible, pour une même substance, qu'elle contenait plus d'équivalents d'eau.

Le pouvoir diffusif d'une substance quelconque diminuant quand la température s'abaisse, et par suite le pouvoir absorbant augmentant, il est permis de conclure que l'épaisseur limite, déterminée expérimentalement au moyen de la diffusion, est celle qui est nécessaire à l'absorption complète des rayons calorifiques.

Nous avons établi que, si l'on déterminait expérimentalement le pouvoir diffusif du blanc de céruse pour différentes sources de chaleur, on obtiendrait les pouvoirs diffusifs des autres substances mates, en multipliant ce pouvoir diffusif de la céruse par des coefficients constants.

Nous avons reconnu que les valeurs des pouvoirs diffusifs étaient liées à la couleur des substances et nous avons confirmé ainsi une remarque faite par Melloni.

La constitution chimique d'une substance restant la même, nous avons pu, par une action physique, la pulvéri-

sation, faire varier simultanément la valeur du pouvoir diffusif et la couleur de cette substance.

Nous étions dès lors conduit à étudier les couleurs des corps. Nous avons pu déterminer pour chaque matière pigmentaire, ainsi que pour un mélange de ces substances, une caractéristique, le *ton,* c'est-à-dire la longueur d'onde qui correspond au maximum de la courbe, que l'on peut construire en prenant pour abscisses les longueurs d'onde et pour ordonnées les quantités de lumière diffusée par le pigment dans les différentes régions du spectre.

La comparaison des courbes ainsi obtenues permet de démontrer que l'hypothèse de Grassmann est applicable aux matières pigmentaires, et même de l'étendre à toutes les radiations élémentaires. Cette comparaison nous a conduit aussi à énoncer une loi nouvelle, analogue à celle de Dalton pour le mélange des gaz, savoir que le pouvoir diffusif d'un mélange de plusieurs substances mates est égal à la somme des pouvoirs diffusifs de chacune des substances composantes, en tenant compte des proportions du mélange.

Quant à ce dernier rapport, il représente les proportions vraies des poudres en volume, ou mieux en surface.

En comparant l'ordonnée maximum du ton d'une substance pigmentaire à celle qui correspond dans la courbe figurative du blanc de céruse, on a retrouvé les coefficients de proportionnalité qui permettent d'obtenir les pouvoirs diffusifs de différentes substances mates, connaissant le pouvoir diffusif du blanc de céruse.

Ce travail a été fait au laboratoire d'enseignement de la Physique à la Sorbonne. Qu'il me soit permis, en termi-

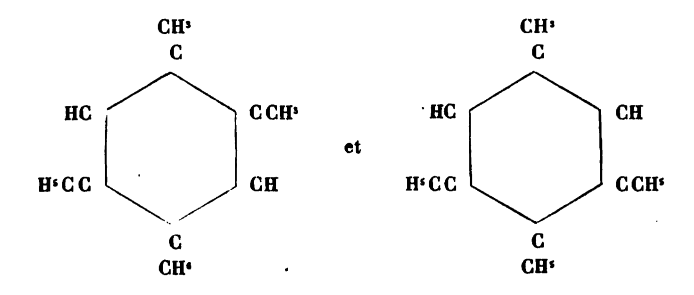
nant, d'adresser tous mes remerciements à MM. Desains, Bouty et Mouton, dont les bienveillants conseils ne m'ont jamais fait défaut.

SUR L'ACTION DU CHLORURE DE MÉTHYLE SUR LA BENZINE ORTHODICHLORÉE EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM;

PAR MM. C. FRIEDEL ET J.-M. CRAFTS.

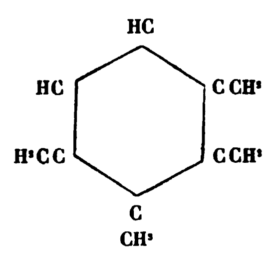
Il y avait intérêt pour nous, en vue d'un travail que nous poursuivons en commun, de préparer la troisième benzine tétraméthylée, qui est prévue par la théorie et qui n'était pas encore connue. Depuis le moment où nous avons fait nos expériences, M. Jacobsen (*Berichte der Deutschen chem. Gesellsch.*, t. XIX, p. 1213) a montré qu'il s'en forme une certaine quantité à l'état d'acide sulfoconjugué par l'action prolongée de l'acide sulfurique sur l'acide sulfoné du durol.

Le durol et l'isodurol ont, comme on sait, des constitutions exprimées par les symboles



La tétraméthylbenzine que nous cherchions et qui a

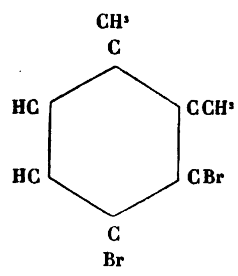
été trouvé par M. Jacobsen répond au symbole



Nous avons essayé de la préparer, au moyen de la réaction du chlorure d'aluminium, en partant de deux composés différents.

Nous devons dire tout de suite que nous n'avons pas réussi ; ce qui suit contient seulement quelques observations intéressantes et inattendues que nous avons recueillies dans nos essais infructueux.

Nous avons essayé d'abord de faire réagir le chlorure de méthyle sur le dibromorthoxylène de M. Jacobsen, qui, d'après ce savant, a une constitution exprimée par le symbole :



Il aurait suffi, pour obtenir l'hydrocarbure cherché, de remplacer les 2 H benzéniques restant dans la molécule par $2CH^3$ et de substituer ensuite 2 H à 2 Br. Malheureusement la réaction du chlorure de méthyle sur le corps bromé n'a pas marché régulièrement : il s'est dégagé une quantité

d'acide chlorhydrique ou d'acide bromhydrique supérieure à celle qui correspond à la fixation de $2CH^3$, et il a été impossible d'isoler du produit brut un composé bien défini. Ce résultat n'encourageant pas à renouveler les expériences avec le xylène orthodibromé, nous avons pensé que nous pourrions mieux réussir avec un composé chloré dont la stabilité devait être plus grande.

Nous avions à notre disposition, grâce à l'obligeance de M. Istrati, une certaine quantité de benzine orthodichlorée qu'il avait obtenue en même temps que la benzine paradichlorée dont il s'est servi dans ses recherches synthétiques. Nous avons essayé de méthyler ce composé en présence du chlorure d'aluminium. Les résultats obtenus n'étant pas conformes à notre attente et du reste fort singuliers par eux-mêmes, nous avons encore préparé, par chloruration directe en présence de l'iode à chaud, quelques cents grammes de benzine orthodichlorée, afin de pouvoir répéter un assez grand nombre de fois l'expérience et d'obtenir une notable quantité des produits.

ORTHODICHLOROBENZINE. — Nous avons commencé par bien purifier l'orthodichlorobenzine. Celle-ci a été d'abord refroidie fortement, de manière à faire cristalliser une grande partie de la benzine paradichlorée qu'elle tenait en dissolution, puis mise en contact à la température ordinaire [1] avec son volume environ d'acide sulfurique additionné d'un volume égal d'acide sulfurique fumant cristallisé. La benzine orthodichlorée s'est dissoute et la plus grande partie de la benzine paradichlorée s'est séparée à l'état solide et a pu être enlevée par filtration après addition au mélange d'une petite quantité d'eau. L'addition d'eau est nécessaire, l'acide sulfoconjugué cristalli-

---

[1] Il n'est pas nécessaire de chauffer à 210°, comme l'indiquent MM. Beilstein et Kourbatow, qui ont les premiers indiqué le procédé de séparation par l'acide sulfurique.

sant en général par le refroidissement du liquide qui s'est échauffé pendant la réaction.

La liqueur aqueuse a été placée dans une cornue communiquant avec un réfrigérant de Liebig et dans laquelle plonge un tube pouvant amener de la vapeur d'eau. La cornue elle-même est chauffée et peut, après évaporation d'une partie de l'eau, être portée à des températures variables s'élevant jusqu'au-dessus de 250°, tandis que le liquide qu'elle renferme est traversé par un courant de vapeur d'eau. On arrive ainsi, comme nous l'avons indiqué ailleurs, et comme MM. Armstrong et Miller l'avaient trouvé de leur côté, à décomposer facilement les acides sulfoconjugués avec régénération des carbures qu'ils renferment.

Vers 100°, il passe une certaine quantité de paradichlorobenzine qui semble avoir été dissoute dans la liqueur sulfurique encore assez concentrée; plus haut il en passe une nouvelle portion provenant de la décomposition de l'acide sulfoconjugué qui s'est formé en petite quantité.

L'acide sulfoconjugué de la benzine paradichlorée se décompose à une température relativement basse, avant 180°. Au-dessus, vers 200°, c'est la benzine orthodichlorée presque pure qui passe. Pour décomposer tout l'acide sulfoconjugué, il faut prolonger la distillation pendant quelques heures et élever la température jusque vers 240°.

Sulfone de l'orthodichlorobenzine. — Pendant la distillation, il se condense dans les parties supérieures de la cornue et du réfrigérant une petite quantité de cristaux. On obtient encore une certaine proportion de la même matière en distillant le produit liquide condensé dans le récipient; elle se dépose dans les parties bouillant au-dessus de 180°.

Elle est presque insoluble dans l'alcool même à chaud; purifiée par des lavages à l'alcool et par sublimation elle

fond à 173°. Elle bout au-dessus de 360° en commençant à se décomposer. Ce n'est autre chose que la sulfone de l'orthodichlorobenzine $(C^6H^3Cl^2)^2SO^2$, ainsi que le prouve l'analyse qui en a été faite.

I.	Matière	0,3205 gr
	Acide carbonique	0,4795
	Eau	0,0560
II.	Matière	0,3784
	Chlorure d'argent	0,6054

ou, en centièmes,

	I.	II.	Théorie $C^{12}H^6Cl^4SO^4$.
C	40,80	»	40,45
H	1,72	»	1,68
Cl	»	39,57	39,88
S	»	»	8,98
O	»	»	8,98

Comme nous n'avions recueilli que fort peu de ces cristaux, nous n'avons pu les soumettre à d'autres essais et, pour nous assurer que c'était bien la sulfone de l'orthodichlorobenzine, nous avons préparé cette dernière directement par l'action de l'anhydride sulfurique sur l'orthodichlorobenzine. Les vapeurs d'anhydride, ayant été dirigées dans l'orthodichlorobenzine refroidie, ont été absorbées jusqu'à ce que la matière ait doublé de poids environ. Le produit est resté limpide et incolore, mais a fini par devenir visqueux; versé dans l'eau, il a fourni un précipité blanc fondant à 174° et ayant toutes les propriétés de celui dont il a été question plus haut. La formation de ce dernier est d'ailleurs toute naturelle dans les conditions de l'expérience.

Le produit condensé dans le récipient est de l'orthodichlorobenzine presque pure; il renferme pourtant encore

une faible proportion de paradichlorobenzine, qui peut en être séparée par une nouvelle dissolution dans l'acide sulfurique additionné d'acide fumant, séparation de la paradichlorobenzine qui reste insoluble, et distillation de l'acide sulfoconjugué dans un courant de vapeur d'eau.

Ainsi purifiée, elle bout à 178°; sa densité à 0° est de 1,3254 par rapport à l'eau à 0°.

Réaction du chlorure de méthyle. — On l'a prise par portions de 100gr et on l'a traitée par un courant de chlorure de méthyle séché sur l'acide sulfurique, après l'avoir additionnée de 20 pour 100 environ de chlorure d'aluminium. On a chauffé au bain-marie pendant l'opération qui a duré environ une dizaine d'heures et l'on a recueilli l'acide chlorhydrique formé, qui s'est élevé à 30gr ou 40gr environ. Pour une méthylation complète, il aurait dû s'en dégager 49gr.

On a ensuite versé le produit dans l'eau et l'on a décanté le liquide huileux. Au bout d'un certain temps, il se dépose dans celui-ci des cristaux que l'on sépare par filtration. Le liquide filtré est distillé; il commence à passer à 190° environ, et la température monte peu à peu jusqu'à 360° et au delà. Les portions recueillies vers 260°-280° laissent déposer des cristaux qu'on sépare encore du liquide par filtration.

De nouvelles distillations fournissent encore d'autres portions cristallisées. Tous les cristaux réunis sont dissous dans l'alcool à chaud. On laisse ensuite refroidir la liqueur qui commence à déposer des cristaux en fines aiguilles, et on la filtre pendant qu'elle est encore chaude. Les aiguilles cristallisées en premier lieu sont de nouveau dissoutes dans l'alcool chaud et soumises à un traitement pareil à trois ou quatre reprises différentes. Les diverses eaux mères sont réunies et donnent des cristaux qui sont à leur tour traités de même, les liqueurs alcooliques étant toujours filtrées

après qu'elles ont laissé déposer une première cristallisation et pendant qu'elles sont encore un peu chaudes.

On réunit ainsi une certaine quantité de la substance en fines aiguilles, qui semble très pure et qui fond à 205°.

HEXAMÉTHYLBENZINE. — Les eaux mères finales abandonnent ces mêmes aiguilles, mais mélangées d'une autre substance cristallisant en lamelles et que sa combinaison picrique d'un beau jaune, en lamelles et en prismes orthorhombiques, fait facilement reconnaître pour de l'hexaméthylbenzine.

Le corps en aiguilles ne donnant pas de combinaison picrique insoluble, on arrive à isoler l'hexaméthylbenzine à l'état de pureté en ajoutant à la solution alcoolique doucement chauffée du mélange une solution alcoolique saturée à froid d'acide picrique. Il se sépare un beau précipité en lamelles jaune d'or fondant à 168°-169° et renfermant à peu près molécules égales de carbure et d'acide picrique. Celui-ci, essoré et lavé avec une solution alcoolique d'acide picrique, peut ensuite être décomposé par l'action de l'ammoniaque aqueuse ou simplement de l'eau et fournit alors de l'hexaméthylbenzine, fondant à 164° et bouillant à 264°.

On a préparé la même combinaison picrique avec de l'hexaméthylbenzine pure et on lui a trouvé exactement les mêmes propriétés. Ce sont des lamelles rectangulaires allongées d'un jaune d'or tirant sur l'orangé, que l'alcool décompose en enlevant de l'acide picrique, et qui perdent de l'hexaméthylbenzine lorsqu'on les laisse longtemps à une température de 100°-110°. Il est assez difficile, en raison de cette facile décomposition, de les préparer à l'état de pureté.

Lorsqu'on dissout, dans l'alcool à 95° bouillant, une molécule d'acide picrique pour une molécule d'hydrocarbure, et qu'on laisse refroidir, on voit cristalliser à la fois de l'hexaméthylbenzine et la combinaison picrique. C'est seulement lorsqu'on a à peu près triplé le poids de l'acide pi-

crique que les lamelles d'hexaméthylbenzine disparaissent et que les prismes orangés de la combinaison picrique se montrent homogènes. Ainsi obtenus, ils fondent vers 170°.

La combustion montre qu'ils renferment encore un léger excès d'hexaméthylbenzine, sur la proportion correspondant à la combinaison molécule à molécule.

	gr
Matière séchée à l'air sec	0,2646
Acide carbonique	0,5529
Eau	0,137

ou, en centièmes,

	Trouvé.	I. $C^{12}H^{18}$.	II. $C^6H^2(AzO^2)^3OH$.	III. $[C^{12}H^{18} + C^6H^2(AzO^2)^3OH]$.	95 de III, 5 de I pour 100.
C...	56,9	88,8	31,4	55,24	56,88
H...	5,7	11,1	1,3	5,37	5,65

Il est, comme on vient de voir, assez facile d'extraire du produit de la réaction l'hexaméthylbenzine à l'état de pureté. La chose est beaucoup moins aisée pour le corps cristallisé en aiguilles qui l'accompagne.

Trichlorométhylène. — Celui-ci est plus chloré que la dichlorobenzine employée. C'est là un fait singulier et l'on s'est demandé d'abord si la formation d'un composé plus chloré que celui dont on était parti pouvait s'expliquer, peut-être par la présence d'une certaine proportion de benzine trichlorée qui aurait été mélangée à la benzine dichlorée, quoique celle-ci eût été purifiée comme il a été indiqué. Dans chaque opération on retrouvait inaltérée une bonne partie de la benzine dichlorée mise en œuvre; il aurait donc été possible que la réaction portât surtout sur la benzine trichlorée et que celle-ci fournît le trichlorométhylène formé; quoique les quantités obtenues rendissent cette supposition bien peu probable, nous nous sommes assurés qu'elle ne pouvait être admise en opérant une deuxième fois avec l'orthodichlorobenzine, résidu d'une

première expérience; nous n'avons trouvé aucune différence entre les résultats de la première et de la seconde opération, et il a bien fallu admettre que le corps chloré en fines aiguilles provenait de la transformation de l'orthodichlorobenzine.

Celui-ci, purifié comme il a été dit par un assez grand nombre de cristallisations dans l'alcool chaud, semble homogène et pur et fond à une température de 205°. Il bout vers 280° sans décomposition. Il ne donne pas avec l'acide picrique les prismes jaunes de la combinaison caractéristique de l'hexaméthylbenzine. Néanmoins les nombreuses analyses qui en ont été faites n'ont pas fourni de résultats conduisant à une formule rationnelle. On y a trouvé des quantités de chlore allant de 40,86 pour 100 jusqu'à 44,62 et montant à mesure que l'on soumettait la matière à de plus nombreuses purifications, sans qu'on soit parvenu à dépasser cette dernière proportion. Pour le carbone et l'hydrogène, on a trouvé

$$C = 52{,}05 \quad \text{et} \quad 52{,}69;$$
$$H = 4{,}76 \quad \text{et} \quad 4{,}86.$$

Le point de fusion de la matière, situé, comme nous l'avons dit plus haut, à 205°, nous a fait penser que ce pouvait être du trichlorométhylène, qui est indiqué comme fondant à 204°-205° et cristallisant dans l'alcool chaud ou par sublimation en fines aiguilles.

Les analyses que nous avons citées s'accordent avec cette supposition et indiqueraient que le trichloromésitylène est mélangé avec une proportion d'hexaméthylbenzine montant à $\frac{1}{10}$ ou $\frac{1}{11}$ environ.

Le mélange de $\frac{1}{10}$ de ce carbure donnerait les nombres suivants

$$C = 52{,}36, \qquad H = 4{,}72, \qquad Cl = 42{,}89$$

et celui de $\frac{1}{11}$

$$C = 52{,}00, \qquad H = 4{,}66, \qquad Cl = 43{,}32.$$

Ne réussissant pas à isoler le trichlorométhylène de son mélange avec l'hexaméthylbenzine, nous avons pensé que nous pourrions plus facilement séparer le mésitylène lui-même et nous avons essayé de réduire le trichloromésitylène par l'action de l'acide iodhydrique, après avoir reconnu d'abord que le contact de l'amalgame de sodium pendant plusieurs heures avec une solution alcoolique de trichloromésitylène ne suffisait pas pour lui enlever le chlore.

Nous avons pris le mélange et nous l'avons chauffé, en tube scellé, dans la vapeur de naphtaline, avec environ 16 fois son poids d'acide iodhydrique à 1,9 de densité.

Par le refroidissement, nous avons vu reparaître les cristaux de trichloromésitylène. Nous avons alors chauffé le tube dans la vapeur de diphénylméthane. Cette fois il ne restait plus qu'un liquide. Le tube ayant été ouvert à la lampe a fourni un gaz carboné brûlant avec une flamme peu éclairante. Le liquide, décanté de l'acide iodhydrique et lavé à la potasse étendue, puis séché, a passé à la distillation entre 160° et 170°. Ce n'est autre chose que du mésitylène, ainsi qu'on a pu le reconnaître en préparant son dérivé nitré.

Dans cette opération, nous n'avons pas retrouvé d'hexaméthylbenzine; cela nous a fait craindre que cet hydrocarbure ne fût lui-même attaqué par l'acide iodhydrique. Nous avons alors chauffé 1^{gr} d'hexaméthylbenzine avec 10^{gr} d'acide iodhydrique pendant quatre ou cinq heures dans la vapeur de diphénylméthane. Le tube ouvert à la lampe a donné un gaz brûlant avec une flamme peu colorée et un hydrocarbure liquide qui, lavé à la potasse et séché, a passé entre 160° et 195°. L'analyse a montré que le gaz est du méthane : $1^{cc},13$ de gaz, ramené à 0° et à 760^{mm}, ont donné, après combustion par un mélange d'air et d'oxygène, une contraction de 2,28 et un volume d'acide carbonique égal à 1,19. Quant à l'hydrocarbure liquide, il

était formé, pour la plus grande partie au moins, de mésitylène et a donné par l'action de l'acide azotique fumant du trinitromésitylène fondant à 230°. L'hexaméthylbenzine est donc décomposée à la température de 260° par l'acide iodhydrique avec formation de mésitylène, et par conséquent l'acide iodhydrique ne peut pas servir à réduire un chloromésitylène en présence de l'hexaméthylbenzine pour arriver à une séparation.

N'ayant pas réussi à isoler le trichloromésitylène à l'état de pureté, ni à nous servir du mésitylène pour caractériser sa présence, nous avons voulu comparer au moins notre produit à celui dérivé directement du mésitylène. Nous avons pris ce dernier sensiblement pur et bouillant de 160° à 165° et nous y avons fait passer du chlore en le refroidissant; l'action a été très vive et bientôt le produit s'est pris en une masse cristalline; mais celle-ci n'était formée, pour la plus grande partie, que de dichloromésitylène. On a continué l'action du chlore en ajoutant une assez forte proportion de chloroforme comme dissolvant et l'on est arrivé ainsi à obtenir du trichlorométhylène bouillant à 280°, fondant à 205° et donnant à l'analyse

Matière.................	$0^{gr},2016$
Chlorure d'argent........	$0^{gr},3896$

ou 47,4 pour 100 de chlore.

Son apparence est absolument la même que celle du produit obtenu dans l'action du chlorure de méthyle sur l'orthodichlorobenzine. On a pris $1^{gr},13$ de ce trichloromésitylène; on y a ajouté $1^{gr},56$ d'hexaméthylbenzine et l'on a fait cristalliser le mélange dans l'alcool en séparant les premières parties déposées. On a recueilli ainsi $0^{gr},2352$ d'un produit qui a donné à l'analyse $0^{gr},4097$ de chlorure d'argent, ou 43,09 pour 100 de chlore. Ce nombre s'accorde avec ceux que nous avons obtenus pour le produit

séparé de l'hexaméthylbenzine par des cristallisations dans l'alcool chaud.

Il ne peut donc rester de doute sur la nature des deux produits principaux formés dans la réaction du chlorure de méthyle sur l'orthodichlorobenzine en présence du chlorure d'aluminium. Ce sont l'hexaméthylbenzine et le trichlorométhylène.

La formation de l'un et de l'autre se trouve en contradiction, semble-t-il, avec les observations faites jusqu'ici, en particulier avec celles de M. Istrati, qui a pu fixer de l'éthylène sur la benzine chlorée, la benzine paradichlorée et même sur des benzines plus chlorées, sans avoir observé la production d'hydrocarbures, ni surtout de dérivés plus chlorés que ceux desquels il était parti.

Il faut toutefois remarquer qu'il n'a pas opéré avec les corps orthodichlorés.

Comment est-il possible de comprendre la réaction?

La formation de l'hexaméthylbenzine peut être rapportée à une action réductrice, comme nous en avons déjà signalé plusieurs dans les réactions qui se passent en présence du chlorure d'aluminium.

Quant au déplacement du chlore et à son accumulation dans la molécule, puisque, étant parti d'un dérivé dichloré de la benzine, on trouve finalement un dérivé trichloré, nous pensons qu'elle conduit à admettre que le composé organo-métallique qui se forme en petite quantité d'une manière transitoire dans la réaction du chlorure d'aluminium sur les composés aromatiques, suivant l'hypothèse que nous avons admise :

$$C^6H^6 + Al^2Cl^6 = C^6H^5Al^2Cl^5 + H.Cl,$$

se produit aux dépens de l'orthodichlorobenzine avec déplacement non plus d'hydrogène, mais de chlore :

$$C^6H^4Cl^2 + Al^2Cl^6 = C^6H^4Cl, Al^2Cl^5 + Cl^2.$$

C'est le chlore ainsi mis en liberté qui réagirait sur la molécule de benzine chlorée et méthylée, en prenant au lieu de la position ortho la position méta par rapport à l'atome de chlore restant; par une nouvelle action pareille et par celle du chlorure de méthyle, on comprend que le trichlorométitylène puisse prendre naissance.

On peut d'ailleurs rapprocher de ce qui précède et interpréter de la même manière les observations faites par M. Léon Roux dans l'action des chlorures d'aluminium sur les naphtalines chlorées, bromées et iodées. Pour les deux premières, il a reconnu qu'il y a transposition du chlore et du brome; les naphtalines chlorées et bromées α se transforment dans leurs isomères β; en même temps, il se produit de la naphtaline et une certaine quantité des naphtalines bichlorée ou bibromée. Avec la naphtaline iodée la réaction n'est plus la même : il y a séparation d'iode et formation de produits noirs. Cela se comprend : le chlorure d'iode, qui a dû se produire dans notre hypothèse, n'agit pas pour donner des produits de substitution iodés, mais réagit sur les dérivés iodés avec mise en liberté d'iode.

Outre le trichlorométitylène et l'hexaméthylbenzine, il se forme dans la réaction une certaine quantité de produits bouillant à une température élevée. On a distillé dans le vide (3^{cc} de mercure) ces produits supérieurs et on a analysé une portion, la plus abondante, passant de 250° à 270°, mais surtout vers 250° (dans le vide). On y a trouvé :

	gr
Matière................	0,2749
Acide carbonique.......	0,5262
Eau....................	0,0824

ou, en centièmes,

C.....................	52,20
H.....................	3,32

Ce corps est chloré. Il pourrait être un dérivé chloré et méthylé du diphényle, qui se serait formé par l'action du chlorure d'aluminium sur l'orthodichlorobenzine méthylée, comme le diphényle se forme par celle du même réactif sur la benzine. Le diphényle tétrachloré et diméthylé renfermerait

C...............	52,50
H...............	3,12

Ce produit était en trop petite quantité pour pouvoir être étudié complètement.

Nous avons constaté d'ailleurs que l'orthodichlorobenzine, chauffée pendant onze heures à 160° avec $\frac{1}{4}$ de son poids de chlorure d'aluminium, n'éprouve aucun changement.

SUR DES CHLORHYDRATES DE CHLORURE DE ZINC;

PAR M. R. ENGEL.

Les expériences que je poursuis sur les lois de la solubilité des sels en présence d'autres sels ou d'acides et dont j'ai déjà publié les premiers résultats (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* 11 janvier 1886; 15 février 1886) m'ont amené à considérer comme très probable l'existence d'un ou de plusieurs chlorhydrates de chlorure de zinc stables à la température ordinaire.

Les faits ont confirmé ces prévisions.

Je rappellerai tout d'abord qu'on connaît depuis longtemps des chlorhydrates de chlorure d'or, de platine et de mercuricum. Ces derniers sels ont été récemment l'objet d'une nouvelle étude par M. Ditte.

Enfin M. Berthelot a découvert le chlorhydrate de chlorure de cadmium et montré que certains chlorures secs

absorbent à chaud de petite quantités d'acide chlorhydrique bien qu'on ne puisse préparer de semblables composés par voie humide.

A. — *Méthode analytique.*

Les analyses dont je donnerai les résultats dans ce Mémoire ont été faites par liqueurs titrées de la manière suivante : on introduit la matière à analyser dans un flacon taré bouché à l'émeri. Après la pesée, on vide le contenu du flacon dans une fiole graduée de 100^{cc}, 200^{cc} ou 500^{cc} suivant le poids de la substance et sur 10^{cc} du liquide on dose l'acide libre à l'aide d'une liqueur titrée de potasse, en se servant du méthylorange comme indicateur; puis on détermine le chlore total sur 10^{cc} du liquide. Pour cela on neutralise le liquide avec un peu de carbonate de chaux chimiquement pur et l'on dose le chlore à l'aide d'une liqueur d'azotate d'argent titré en se servant de chromate de potasse comme indicateur. La différence entre les deux nombres obtenus donne le chlore combiné sous forme de chlorure de zinc. La différence entre la somme des poids d'acide chlorhydrique et de chlorure de zinc donne l'eau.

Il n'y a pas lieu de justifier le choix du dosage du chlore total par une liqueur titrée d'azotate d'argent. On sait que les résultats obtenus par cette méthode sont d'une précision remarquable. Il n'en est pas de même du dosage de l'acide chlorhydrique en présence du chlorure de zinc par une liqueur titrée de potasse. Ce dosage ne pourrait se faire avec le tournesol comme indicateur. Je ne sache pas qu'il ait été démontré qu'on peut doser les acides libres en présence des sels de zinc à l'aide du méthylorange comme indicateur.

En voici la preuve expérimentale :

2^{gr} de sulfate de zinc en solution dans l'eau colorent en rouge le méthylorange. Il faut $0^{cc},2$ de potasse titrée pour

faire virer la matière colorante au jaune. Le sulfate de zinc paraît donc renfermer un peu d'acide libre.

1° A 2^{gr} de ce même sulfate de zinc on ajoute 10^{cc} d'une solution d'acide chlorhydrique exigeant pour la neutralisation $13^{cc},1$ de potasse normale. Après l'addition du sulfate de zinc, il faut $13^{cc},35$ pour neutraliser le tout, soit $13^{cc},1$ pour l'acide chlorhydrique ajouté.

2° A 2^{gr} de ce sulfate de zinc on ajoute 10^{cc} d'une solution normale d'acide sulfurique. On étend d'un peu d'eau, on titre à la potasse. La liqueur exige $10^{cc},2$ de potasse, soit 10^{cc} pour l'acide ajouté.

3° Le sulfate de zinc purifié par cristallisation brouillée et lavages devient neutre à l'orangé. En ajoutant à une solution de 2^{gr} de ce sulfate 10^{cc} d'acide sulfurique normal et titrant à la potasse normale, on trouve qu'il faut 10^{cc} de potasse pour neutraliser la liqueur.

Les mêmes expériences ont été faites avec du chlorure de zinc théoriquement neutre. Elle ont établi, comme les essais précédents, qu'on peut doser exactement par la potasse titrée l'acide ajouté à ce sel.

On atteint par ces dosages volumétriques un degré de précision auquel on n'arriverait que difficilement par la méthode des pesées.

B. — *Chlorhydrate de chlorure de zinc :*

$$(ZnCl^2)^2 + HCl + H^2O.$$

Pour préparer ce composé, il suffit de faire passer à la température ordinaire un courant d'acide chlorhydrique sec dans une solution de chlorure de zinc, en ajoutant de temps à autre quelques fragments de zinc métallique pour charger le liquide en chlorure de zinc. Il faut avoir soin de ne pas laisser la solution de chlorure de zinc exposée à l'air humide, pendant le passage de l'acide chlorhydrique. L'opération dure en effet assez longtemps, lorsque l'on opère sur des quantités un peu considérables

de matière première. Si l'on ne prenait la précaution d'opérer en vases clos, par exemple dans un flacon laveur ordinaire, on arriverait difficilement à avoir des liqueurs assez concentrées de chlorure de zinc, par suite de l'absorption continue de l'humidité de l'air par le chlorure de zinc. Il faut également maintenir toujours un excès d'acide chlorhydrique en solution dans le liquide et n'ajouter le zinc que par petites quantités à la fois. On évite ainsi et une trop grande élévation de la température et un trop rapide dégagement d'hydrogène qui, lorsqu'il se produit, fait mousser le liquide et en occasionne la perte. Lorsque la densité du liquide vers 25° environ s'approche de 2, on ne tarde pas à voir se former, autour du tube qui amène l'acide chlorhydrique, des cristaux qui le plus souvent obstruent ce tube. Dans une des expériences, le liquide avait à ce moment la composition suivante :

	Pour 100.
HCl	10,3
$ZnCl^2$	66,3
H^2O (par différence)	23,4

$$D = 1,957$$

On filtre sur un peu de soie de verre à l'abri de l'humidité pour séparer les insolubles résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le zinc. Par le refroidissement de la liqueur à 0, on obtient une abondante cristallisation. Les cristaux sont des rhomboèdres. Recueillis sur une plaque de porcelaine dégourdie et séchés sous une cloche en présence d'anhydride phosphorique, ils répondent à la formule

$$(ZnCl^2)^2 + 2H^2O + HCl.$$

	Trouvé pour 100		
	I.	II.	Calculé.
HCl	10,29	10,31	10,59
$ZnCl^2$	77,6	77,7	78,9
H^2O	12,1	11,9	10,51

La quantité d'eau trouvée est un peu plus forte que ne l'indique la théorie. Mais la faible différence observée s'explique aisément par l'extrême déliquescence du composé. Il suffit en effet de le transvaser, même le plus rapidement possible, pour observer de l'humidité à la surface de certains cristaux.

Le corps ainsi obtenu est stable à la température et à la pression ordinaires.

Il se conserve sans altération dans des flacons bien bouchés, mais il se décompose dans le vide sec et sous l'influence de la chaleur et sa décomposition est digne d'attention.

Dans le vide, en présence d'anhydride phosphorique, on voit les cristaux s'effleurir à la surface. Ils perdent en effet lentement à la fois de l'eau et de l'acide chlorhydrique et, surtout au début, une proportion plus grande d'acide chlorhydrique que d'eau. Cette décomposition est fort lente.

Des cristaux restés dans le vide sec avaient la composition suivante :

1° Après trois jours :

HCl..............	7,0
$ZnCl^2$............	85,1
H^2O.............	7,9

2° Après six jours :

HCl..............	5,0
$ZnCl^2$............	89,3
H^2O..............	5,7

A 100° le composé $(ZnCl^2)^2 + HCl + 2H^2O$ perd surtout de l'acide chlorhydrique, mais ne laisse pas, comme on pouvait s'y attendre, un déliquium de chlorure de zinc et d'eau, ou bien un hydrate défini $ZnCl^2 + H^2O$. Les produits de la décomposition sont de l'acide chlorhydrique qui s'échappe et un liquide qui tient en suspension un solide. Même après le refroidissement et après plusieurs

jours, le liquide et le solide restent parfaitement séparés. Le solide est du *chlorure de zinc anhydre*. En effet, en recueillant le corps ainsi obtenu sur de la porcelaine dégourdie qu'on abandonne sous une cloche en présence d'anhydride phosphorique et l'analysant après vingt-quatre heures, on a trouvé :

	Matière analysée.	Chlorure de zinc trouvé.
Première analyse........	1,469	1,467
Deuxième analyse.......	1,997	1,996

Quant au liquide dans lequel se sont formés les cristaux, il retenait encore un peu d'acide chlorhydrique et a donné à l'analyse les résultats suivants :

HCl.............	4,9
$ZnCl^2$...........	76,6
H^2O............	18,5

Du chlorure de zinc anhydre, malgré son extrême avidité pour l'eau, peut donc se former et subsister en présence d'une solution aqueuse de chlorure de zinc.

Aussi arrive-t-on à décomposer le chlorhydrate de chlorure de zinc $(ZnCl^2)^2 + HCl + 2H^2O$ en chlorure de zinc anhydre, d'une part, et en acide chlorhydrique et solution d'hydrate de zinc, d'autre part, en l'abandonnant pendant quelque temps en présence d'une solution concentrée de chlorure de zinc. Ainsi, en ajoutant à 5^{gr} environ de chlorhydrate de chlorure de zinc quelques centimètres cubes d'une solution aqueuse très concentrée de chlorure de zinc (77,9 pour 100 de $ZnCl^2$), on voit les cristaux se désagréger en une poudre cristalline. On décante le liquide surnageant, on recueille et l'on sèche cette poudre; à l'analyse, elle donne les résultats suivants :

Matière analysée.	Chlorure de zinc trouvé.
1,639	1,631

C. — *Chlorhydrate de chlorure de zinc :*

$$ZnCl^2 + HCl + 2H^2O.$$

Le chlorhydrate de chlorure de zinc qui vient d'être décrit n'est pas le seul composé qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorure de zinc. Le liquide au sein duquel il a pris naissance absorbe en effet une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique, quoiqu'il se soit enrichi en acide par le seul fait du dépôt des cristaux. Le plus ordinairement l'absorption est bientôt arrêtée par une nouvelle formation de cristaux et l'on n'arrive à saturer le liquide en acide chlorhydrique qu'après avoir éliminé plusieurs fois les cristaux formés.

L'analyse des cristaux obtenus ainsi indique successivement dans leur composition une légère augmentation de richesse en acide chlorhydrique. On a trouvé, en effet :

	Dépôts (¹).			Calculé pour
	I.	II.	III.	$(ZnCl^2)^2HCl + 2H^2O$.
HCl........	10,30	10,97	11,1	10,59
$ZnCl^2$......	77,65	77,2	76,4	78,9
H^2O	12	11,83	12,5	10,5

Le liquide saturé d'acide chlorhydrique avait après le dernier dépôt de cristaux la composition suivante :

(A)	HCl.................	19,4
	$ZnCl^2$...............	55,8
	H^2O................	24,7

Ce liquide soumis à 0° donne des aiguilles ayant plusieurs centimètres de longueur. Ces cristaux, tout à fait différents des précédents, s'altèrent rapidement lorsqu'on les isole du liquide générateur. Leur analyse présente donc des difficultés très grandes. Je leur assigne la formule

(¹) Moyenne de deux analyses.

$ZnCl^2 + HCl + 2H^2O$, basée sur l'analyse et les faits qui suivent :

1° Des cristaux simplement égouttés, c'est-à-dire encore imprégnés d'eaux mères ont donné à l'analyse :

		Calculé pour $ZnCl^2 + 2H^2O + HCl$.
HCl	16,9	17,4
$ZnCl^2$	61,9	65,2
H^2O	21,2	17,4

2° Cette analyse serait évidemment insuffisante pour fixer la composition du corps. En conséquence, j'ai analysé les eaux mères d'ou se sont déposés les cristaux. J'ai trouvé dans deux opérations différentes les résultats ci-dessous :

			Moyenne.
HCl	20,0	19,9	19,95
$ZnCl^2$	54,1	54,7	54,4
H^2O	25,9	25,4	25,65

Si l'on calcule avec les données de l'analyse (A) combien 25,65 d'eau tenaient en dissolution d'acide chlorhydrique avant le dépôt des cristaux, on trouve 20,1, chiffre très voisin de 19,95 qui est la quantité d'acide chlorhydrique en solution dans 25,65 d'eau après le dépôt des cristaux. Donc, ou bien il s'est déposé du chlorure de zinc anhydre, ce qui est inadmissible, étant données l'analyse et les propriétés des cristaux obtenus, ou bien les cristaux ont fixé sensiblement autant d'eau que d'acide chlorhydrique, soit 36,5 d'acide chlorhydrique $= 1^{mol}$ et 36 d'eau $= 2^{mol}$.

Ce composé, abandonné à lui-même dans une atmosphère sèche, perd peu à peu de l'acide chlorhydrique et laisse finalement le produit précédent

$$(ZnCl^2)^2 + HCl + 2H^2O.$$

Conclusions.

1° Le chlorure de zinc forme avec l'acide chlorhydrique deux combinaisons définies, ayant respectivement pour formule

$$(ZnCl^2)^2 + HCl + 2H^2O \quad \text{et} \quad ZnCl^2 + HCl + 2H^2O.$$

2° Ce dernier composé perd de l'acide chlorhydrique dans une atmosphère sèche et devient

$$(ZnCl^2)^2 + HCl + 2H^2O.$$

3° Le premier des chlorhydrates de chlorure de zinc est au contraire stable à la température et à la pression ordinaires. Mais il perd de l'eau et de l'acide chlorhydrique dans le vide sec, et, sous l'influence de la chaleur, se décompose vers 100° en acide chlorhydrique, en chlorure de zinc anhydre et en un hydrate de zinc qui est liquide ou qui se trouve en solution dans un léger excès d'eau.

SUR LES CHALEURS DE COMBUSTION ET DE FORMATION DES CARBURES D'HYDROGÈNE SOLIDES;

PAR MM. BERTHELOT ET VIEILLE.

---

1. L'étude des composés organiques fixes ou peu volatils échappe à l'emploi du procédé ordinairement employé pour en mesurer la chaleur de combustion. C'est ce qui nous a conduits à recourir à une méthode nouvelle, exposée dans ce Recueil (6e série, t. VI, p. 546). Cette méthode consiste à les brûler à volume constant, dans l'oxygène comprimé, employé en grand excès, au sein de notre bombe calorimétrique. Elle est plus exacte que la méthode ordinaire, par cette double raison que la combustion est totale et instantanée. Par suite, l'expérience ne comporte qu'une seule pesée, au lieu des treize ou quatorze pesées que comportent la détermination des produits directement brûlés et celle des produits échappés à la combustion calorimétrique ordinaire. Notre méthode n'exige pas la surveillance simultanée d'une grille à analyse organique, destinée à compléter la combustion de ces produits et qui entraîne une grande fatigue pour les opérateurs. A la vérité, M. Thomsen a cru pouvoir supprimer cette combustion complémentaire, mais à tort : car la combustion faite sous pression ordinaire n'est presque jamais complète et laisse quelques millièmes, et parfois plus, d'oxyde de carbone et d'hydrogène plus ou moins carburé. Si on les néglige, en se bornant à peser l'acide carbonique produit, on évalue trop haut la chaleur de combustion. Enfin notre méthode, en raison de la très courte durée de l'expérience (deux ou trois minutes en tout), a pour principal avantage de supprimer entièrement, ou de rendre excessivement petite (un demi-centième, par exemple) la cor-

rection du refroidissement : correction considérable dans les expériences ordinaires, qui durent un quart d'heure et plus. Notre méthode offre donc ce double avantage : de comporter un moindre nombre de mesures, et de faire disparaître à peu près les corrections. Enfin, elle s'applique de préférence aux corps peu volatils et solides, que l'on n'avait pas réussi jusqu'ici à brûler par l'ancien procédé, du moins au moyen de l'oxygène libre ; et elle échappe aux corrections compliquées que comporte l'emploi du chlorate de potasse.

L'un de nous a déjà appliqué (ce Recueil, 5ᵉ série, t. XXIII, p. 160) la même méthode aux composés gazeux, et il est facile de concevoir les artifices à l'aide desquels on pourrait l'étendre aux liquides volatils.

2. Nous avons exécuté un grand nombre de déterminations par notre méthode, spécialement applicable aux corps solides ou peu volatils. Elle consiste à opérer dans l'oxygène comprimé à 24 atmosphères, au sein d'un calorimètre renfermant $1^{kg},800$ d'eau et avec un poids de matière capable de produire une élévation de température de 2° environ. La matière est comprimée à la presse, sous forme de petites pastilles, et posée sur une feuille de platine emboutie ; au-dessus se trouve suspendue une spirale de fer, pesant $0^{gr},018$ ou un poids voisin et dont la chaleur de combustion est connue.

3. Pour plus de sécurité relativement à la présence possible de traces de composés combustibles dans l'oxygène, on fait précéder la bombe d'un long et étroit tube de cuivre rouge, que l'on maintient au rouge, pendant qu'il est traversé par l'oxygène comprimé.

4. L'oxygène n'est pas séché préalablement : ce qui a pour résultat d'opérer dans un gaz saturé de vapeur d'eau et de rendre, par suite, sensiblement totale la condensation de l'eau formée : cela supprime encore une correction.

5. On dispose la matière, on ferme la bombe, on com-

prime l'oxygène, on laisse l'appareil se mettre en équilibre de température dans le calorimètre.

Cela fait, on rougit le fil de fer, au moyen d'un courant électrique; il prend feu et enflamme la matière. Celle-ci brûle instantanément, sans qu'il y ait ni noir de fumée, ni trace d'oxyde de carbone, ou de gaz hydrocarbonés : nous nous en sommes assurés un grand nombre de fois.

Les corps les plus divers : carbures d'hydrogène, sucres, amidon, laine, albumine, etc., brûlent ainsi complètement. Le soufre même de l'albumine se retrouve sous forme d'acide sulfurique.

L'eau condensée renferme aussi un peu d'acide azotique, provenant de l'air contenu originairement dans la bombe et que l'on n'a pas évacué; on le dose chaque fois par un essai alcalimétrique : la proportion a varié de 13 à 49 milligrammes. On en tient compte dans le calcul, quoique la correction résultante soit très petite.

On obtient ainsi, en définitive, la chaleur de combustion de la matière, par une opération aussi simple que prompte. C'est un devoir pour nous de remercier M. Chenel, chef d'épreuves au Dépôt central des Poudres et Salpêtres, qui nous a prêté dans ces expériences le concours le plus dévoué.

6. La jonction de la tête de la bombe, avec le récipient inférieur, se fait par simple frottement, le tout étant serré à l'aide du puissant couvercle vissé représenté dans la *fig.* 4 de la page 549 (6e série, t. VI) de notre précédent Mémoire. Quand le rodage des surfaces de platine est bien fait, elles s'ajustent exactement : surtout si on assure l'application de la feuille de platine intérieure sur l'acier du récipient, en déterminant plusieurs explosions de quelques grammes de nitromannite, ou de poudre-coton, dans la bombe, à l'aide d'un fil rougi par le courant électrique. Cela fait, on peut comprimer l'oxygène dans la bombe jusqu'à 24^{atm}, sans fuite appréciable. Toutefois, quelques

petites bulles pouvant encore s'échapper à travers l'eau du calorimètre, il est bon de placer entre le couvercle (*fig.* 3) et le récipient (*fig.* 2) une couche presque insensible de silice gélatineuse, employée en guise de graisse pour assurer l'adhérence totale. Cette matière, n'étant pas susceptible de brûler au moment de la combustion, n'offre aucun inconvénient, et cela d'autant moins que les gaz sont toujours saturés de vapeur d'eau.

7. Un mot encore sur quelques objections qui ont été faites relativement à l'emploi de la bombe calorimétrique. L'une concerne l'existence d'une certaine surface rayonnante, située en dehors de l'eau du calorimètre. Mais cette surface est très petite, comme le montre la *fig.* 3; car elle représente seulement la tête KC de la vis creuse, qui joue le rôle de robinet. Toutes les chambres à combustion comportent une cause d'erreur analogue. Dans la chambre métallique de Favre et Silbermann, c'était la totalité de la surface supérieure de la chambre qui émergeait : circonstance qui m'a engagé à la remplacer par une chambre de verre mince, dont les tubulures seules sortent de l'eau : telle est la méthode ordinaire rectifiée, que j'ai proposée et employée, et que M. Louguinine a aussi mise en œuvre. La tête de la vis-robinet de la bombe ne donne également lieu qu'à des erreurs absolument négligeables; il est facile de le comprendre, si l'on observe que sa surface est très petite, sa valeur en eau minime; que sa température ne saurait s'élever à plus de 2° au-dessus de la température ambiante; enfin que la durée totale des mesures n'excède pas 2 ou 3 minutes.

Quant à la nécessité d'analyser les gaz produits par la combustion, cette nécessité n'existe pas, puisque les combustions opérées dans l'oxygène comprimé sont totales et ne donnent lieu à aucune correction : contrairement à ce qui arrive pour les combustions ordinaires. C'est même là l'une des grandes simplifications de la nouvelle méthode.

8. Il a paru utile de faire quelques mesures, afin de vérifier le rôle exercé par la chaleur dégagée lors de la compression de l'oxygène, sur la détermination calorimétrique.

La bombe étant immergée dans l'eau du calorimètre (le système total réduit en eau vaut ici 1470^{gr}), on suit la marche du thermomètre :

min	°
0	3,92 (¹)
5	3,91
10	3,90
15	3,89

Le système se refroidissait donc de 0°,002 par minute.

On a comprimé dans la bombe l'oxygène à 24^{atm}, ce qui a duré de la 15e à la 19e minute. A ce moment, la température avait monté :

min	°
20	4,00
25	4,00
30	3,995
35	3,985
40	3,975
45	3,965

On voit que la marche de la température, troublée jusqu'à la 30e minute, est redevenue ensuite régulière, le refroidissement ayant repris dès lors une marche descendante de 0°,002 par minute, identique à la marche qui a précédé la compression.

Ceci s'explique si l'on remarque que la valeur en eau de l'oxygène contenu dans la bombe (près de 8^{lit}) équivalait à 3^{gr} environ, valeur très petite et représentant $\frac{1}{500}$ à peu près du total.

Comme nouveau contrôle, on a laissé l'oxygène s'échap-

(¹) Température répondant à l'influence préalablement prolongée du milieu ambiant.

per à partir de la 48e minute : ce qui a abaissé la température :

min	o
50	3,855
55	3,835
60	3,825
65	3,815

On voit qu'à partir de la 55e minute la marche du refroidissement a repris sa valeur initiale, soit

0°,002 par minute.

Il résulte de ces expériences que, dans les mesures de chaleur de combustion, il suffit d'abandonner le système à lui-même pendant dix minutes, après la compression de l'oxygène, pour pouvoir opérer ensuite avec sécurité.

9. Ajoutons quelques renseignements nouveaux sur les conditions d'emploi de la nouvelle méthode. Il s'agit surtout de la détermination de la valeur en eau de la bombe, dont le poids est considérable. On peut la réaliser par deux méthodes différentes, qui se contrôlent l'une l'autre.

La première consiste à calculer la valeur en eau de la bombe, d'après la connaissance très exacte du poids des diverses parties de cette bombe, tant en fer qu'en platine; l'exactitude est la même que celle de la mesure des chaleurs spécifiques de ces métaux.

La seconde méthode consiste à introduire dans la bombe une quantité de chaleur déterminée, qui doit se retrouver ensuite dans le calcul final.

Nous indiquerons les trois artifices suivants, que nous avons successivement employés pour atteindre ce but, et qui nous ont donné des résultats concordants. C'est au troisième, d'ailleurs, que nous nous sommes arrêtés.

Premier procédé. — On fait détoner dans la bombe une matière explosive, telle que la nitromannite, sous deux poids différents, dont l'un double ou triple de l'autre. La chaleur dégagée étant double ou triple, on a deux équa-

tions calorimétriques, faciles à établir, dont on déduit la valeur de la bombe en eau. Ce procédé a été employé avec grand succès par M. Vieille, dans les expériences faites en commun avec M. Berthelot.

Deuxième procédé. — Il consiste à mesurer la chaleur dégagée par le mélange de poids très exactement connus d'acide sulfurique concentré et d'eau, en opérant 1° dans un calorimètre ordinaire; 2° dans l'intérieur de la bombe, placée dans son calorimètre. On opère sur des poids relatifs identiques. Comme on emploie le même acide dans les deux cas, la détermination est indépendante de la connaissance précise du titre absolu de l'acide; elle peut être répétée un grand nombre de fois et elle fournit une détermination exacte de la valeur en eau de la bombe.

Ce procédé pour obtenir la valeur de la bombe en eau, quelque parfait qu'il soit en théorie, n'est pourtant pas sans laisser quelque incertitude, à cause de la lenteur avec laquelle s'établit l'équilibre de température entre deux masses d'eau séparées par une paroi métallique, même lorsqu'on les agite. On peut obvier à cet inconvénient, en remplaçant la rondelle isolante du couvercle par un tube étroit, par lequel passe un thermomètre à tige fine, destiné à donner la température exacte du liquide intérieur. L'artifice est le même que celui employé par M. Berthelot dans la mesure des chaleurs spécifiques des liquides (*Essai de Méc. chim.*, t. I, p. 275). Au lieu d'attendre un équilibre de température trop lent à s'établir, on arrête l'expérience au moment où il ne subsiste plus qu'une faible différence, parfaitement déterminée d'ailleurs par la lecture des deux thermomètres, entre les deux liquides, intérieur et extérieur. La composition du liquide intérieur permet d'en connaître la chaleur spécifique, son excès de température, par rapport à celle de l'eau du calorimètre, étant d'ailleurs connu, on en déduit la quantité de chaleur qui y est retenue. La chaleur cédée à

l'eau du calorimètre et au calorimètre même est également connue. L'inconnue est ici la chaleur retenue par la bombe; c'est-à-dire le produit de sa masse, évaluée en eau, par son excès de température. Cet excès s'évalue, toujours d'après les températures des liquides extérieur et intérieur, et en admettant que la masse de la bombe est presque en totalité à la température de l'eau du calorimètre. Sur ce dernier point, il y a une légère incertitude; mais l'influence sur le résultat total en est peu considérable.

Troisième procédé. — Cependant nous avons fini par adopter une méthode différente pour évaluer la masse en eau de la bombe; c'est une application plus directe encore de la méthode des mélanges. La bombe étant plongée dans l'eau du calorimètre, et le système se trouvant à une température connue, on y verse à un moment donné une quantité connue d'eau, à une température également connue (60° environ). Cette eau est contenue dans la fiole de platine qui sert pour la détermination des chaleurs spécifiques des dissolutions. Le procédé essayé à blanc, c'est-à-dire en l'absence de la bombe, a donné des résultats d'une exactitude inespérée. Nous l'avons alors appliqué à la détermination de la valeur en eau de la bombe.

On a fait trois déterminations. En voici le résultat :

Valeur en eau de la bombe.

(Sans le support et sans les petits accessoires de platine qui contiennent et supportent la matière à brûler.)

Expériences.	gr
1	347,2
2	341,1
3	343,3
Moyenne	343gr,86

Vérification.

Connaissant le poids de toutes les parties de l'appareil, on peut calculer sa valeur en eau. Mais la chaleur spé-

cifique de l'acier (et du fer) étant variable suivant les auteurs [1], et aussi suivant les limites de température, on l'a déterminée directement, pour les conditions des expériences. On a employé la même méthode que pour la bombe, en se servant d'un cylindre d'acier de 1264gr, acier très doux et de même provenance que celui de la bombe préalablement immergé dans l'eau du calorimètre et non en équilibre avec elle. C'est alors qu'on verse l'eau chaude.

On a fait une série de cinq expériences et on a obtenu pour la chaleur spécifique de cet acier entre 8° et 12°

$$C = 0,1097.$$

On en déduit la valeur en eau de la bombe

Acier	2745gr,4	× 0,1097 =	301gr,4
Platine	1267,9	× 0,0324 =	41,1
Laiton (tête de la vis-robinet)	23,97	× 0,093 =	2,2
Bombe en eau			344,7

On trouve ainsi le nombre 344,7, lequel ne diffère du nombre 343,9, trouvé plus haut par une mesure directe, que de 0gr,8 : ce qui est insignifiant, car la masse totale réduite en eau qui intervient dans les expériences de combustion atteint en moyenne 2000gr.

Ainsi l'on peut adopter la moyenne de ces deux nombres, soit 344,3, pour la valeur en eau de la bombe.

C'est ce dernier procédé que nous avons adopté en définitive, comme d'une exécution plus facile.

10. Nous donnerons aujourd'hui les résultats obtenus avec les carbures pyrogénés les plus importants : naphta-

(1) Les nombres donnés par les auteurs étaient les suivants :

Fer (*Mécanique chimique*)	0,1098
Fer (Kopp, 35°)	0,112
Fer (Regnault, 60°)	0,114
Acier doux (Regnault, 100° environ)	0,116

line, acénaphtène, anthracène, phénanthrène, rétène, diphényle, dibenzyle, stilbène, auxquels nous avons joint le camphène cristallisé. Tous ces carbures sont choisis à dessein, de façon à étudier certaines relations générales, concernant la formation des carbures d'hydrogène, par condensation moléculaire et combinaison réciproque entre eux ou avec l'hydrogène. Nous avons également mesuré la chaleur de combustion du phénol, déjà brûlé par plusieurs observateurs et qui fournit un terme de comparaison intéressant.

I. — Naphtaline.

Trois déterminations de la chaleur de combustion de ce carbure d'hydrogène, faites sur $0^{gr},503$ et $0^{gr},581$ de matière, ont donné pour 1^{gr} de matière brûlée : $9^{Cal},6839$; $9^{Cal},7434$; $9^{Cal},7270$: soit en moyenne $9^{Cal},7181$.

Voici les données numériques de ces trois expériences :

P = Poids ; O = Oxygène (pression); A = Air (pression); F = Fer (en milligr.); N = AzO^5 (en milligr.); M = Poids en eau du système; T = Élévation observée de la température du système ; Q = Calories (kilogr.) dégagées par gramme de la substance brûlée à volume constant.

Naphtaline, $C^{20}H^8$.

P.	O.	A.	F.	N.	M.	T.	Q.
gr	atm	atm	mgr	mgr	k	o	Cal
0,503	24	1	18	34,2	2,1297	2,305	9,6839
0,503	24	1	18	42	2,1297	2,32	9,7434
0,581	24	1	17	30	2,1297	2,67	9,7270

Cela fait pour la chaleur de combustion de $C^{20}H^8 = 128^{gr}$:

$+1243^{Cal},9$ à volume constant;
$+1245^{Cal},0$ à pression constante.

On en déduit la chaleur de formation depuis les éléments :

C^{20}(diamant) + H^8 gaz = $C^{20}H^8$ cristallisé, absorbe ... $-29^{Cal},0$

Ce nombre se changerait en un dégagement de chaleur,

si l'on pouvait procéder à partir du carbone gazeux, et conformément à la théorie et au mode de calcul proposé par M. Berthelot, il y a une vingtaine d'années. En effet, le carbone actuel ne saurait être regardé que comme un polymère très condensé du véritable élément carbone (*voir* ce Recueil, 4e série, t. IX, p. 475), cette condensation ayant dégagé une quantité de chaleur qui ne saurait être évaluée au-dessous de 44^{Cal} pour 12^{gr} de carbone amenés à l'état de diamant (*voir* ce Recueil, 4e série, t. XVIII, p. 176).

Cela fait $+440^{Cal}$ pour les $C^{20} = 120^{gr}$ de la naphtaline, dont la chaleur de formation se trouve dès lors évaluée à $+411^{Cal}$; chiffre dont la grandeur explique la stabilité exceptionnelle de ce carbure d'hydrogène.

Mais revenons aux données purement expérimentales.

Il résulte de ces données que la synthèse de la naphtaline, telle que l'un de nous l'a effectuée expérimentalement au moyen de la benzine et de l'acétylène (*voir* ce Recueil, 4e série, t. XII, p. 21, 59),

$$C^{12}H^6\ (\text{gaz}) + 2C^4H^2 = C^{20}H^8\ (\text{solide}) + H^2, \text{ dégage } \quad +105^{Cal},2$$

La synthèse de l'hydrure de naphtaline, $C^{20}H^{10}$, qui précède celle de la naphtaline

$$C^{12}H^6 + 2C^4H^2 = C^{20}H^{10},$$

doit dégager environ 20^{Cal} de plus, d'après les analogies tirées des hydrures d'éthylène et de propylène. (Ce Volume, p. 452.)

Dans l'état gazeux de la naphtaline, qui répond à la réaction réelle, ces nombres devraient être diminués des chaleurs de fusion et de vaporisation : ce qui les réduirait à peu près à

$$+90^{Cal}\ (\text{pour } C^{20}H^8)$$

et

$$+110^{Cal}\ (\text{pour } C^{20}H^{10})$$

respectivement.

Ce dernier chiffre répond à $+ 55^{Cal}$ pour chaque C^4H^2 condensé.

Or, d'après les mesures de M. Berthelot, relatives à la chaleur de combustion de la benzine, mesures confirmées par celles de M. Stohmann, la polymérisation qui engendre expérimentalement (*voir* ce Recueil, 4e série, t. XII, p. 54) la benzine dégage

$$+ 58^{Cal} \text{ par chaque } C^4H^2 \text{ condensé :}$$

c'est donc à peu près la même valeur.

Tous ces résultats concordent : ils établissent que la naphtaline dérive, comme la benzine, et suivant une loi analogue, de la polymérisation de l'acétylène.

La chaleur de combustion de la naphtaline par l'oxygène pur n'avait jamais été mesurée jusqu'ici. Deux déterminations faites sous la direction de M. Stohmann, au moyen du chlorate de potasse, avaient donné : l'une, publiée en 1879 par M. Rechenberg, $+ 1258^{Cal}$; l'autre, publiée en 1885, par M. Stohmann, $+ 1189^{Cal},8$. L'écart vient des corrections considérables et compliquées que comporte ce mode de combustion.

II. — Anthracène.

Nous avons exécuté deux déterminations de la chaleur de combustion de ce carbure d'hydrogène. Elles ont fourni pour 1^{gr} : $9^{Cal},6134$ et 9,5578 ; moyenne, $9^{Cal},5856$.

Voici les données numériques de ces deux expériences, faites avec un échantillon purifié par M. Berthelot lors de ses expériences sur l'anthracène et demeuré blanc et brillant depuis vingt ans, ce qui en atteste l'extrême pureté :

Anthracène, $C^{28}H^{10}$.

P.	O.	A.	F.	N.	M.	T.	Q.
gr	atm	atm	mgr	mgr	kg	o	Cal
0,415	24	1	22	25	2,1297	1,8925	9,6134
0,401	24	1	22	27	2,1297	1,8175	9,5578

Cela fait pour la chaleur de combustion de

$$C^{28}H^{10} = 178^{gr}:$$

$+1707^{Cal},6$ à pression constante;

$+1706^{Cal},2$ à volume constant.

On en conclut la chaleur de formation depuis les éléments :

C^{28}(diamant) $+ H^{10} = C^{28}H^{10}$ cristallisé, absorbe.... $-46^{Cal},6$

Cette absorption de chaleur se changerait en un dégagement énorme, soit $+570^{Cal}$, si on admettait la combinaison formée à partir du carbone gazeux.

La synthèse de l'anthracène, effectuée expérimentalement au moyen de la benzine et de l'acétylène, dans les expériences de M. Berthelot (*voir* Recueil, 4e série, t. XII, p. 27, 62).

$2C^{12}H^{6}$(gaz) $+ C^{4}H^{2} = C^{28}H^{10}$ (solide) $+ 2H^{2}$,
dégage................................ $+38^{Cal},5$

Dans l'état gazeux de l'anthracène, qui répond à la réaction réelle, ce nombre deviendrait voisin de $+25^{Cal}$. La formation de l'hydrure $C^{28}H^{14}$ correspondant, polymère de $C^{4}H^{2}$,

$$2C^{12}H^{6} + C^{4}H^{2} = C^{28}H^{14}$$

dégagerait environ 40^{Cal} de plus : en tout, $+65^{Cal}$ environ, d'après les analogies. La chaleur dégagée demeurerait donc encore à peu près proportionnelle à l'acétylène condensé.

La chaleur de combustion de l'anthracène par l'oxygène pur n'avait jamais été mesurée jusqu'ici. Deux déterminations faites sous la direction de M. Stohmann, au moyen du chlorate de potasse, avaient donné : l'une, publiée en 1879, par M. Rechenberg, $+1776^{Cal}$; l'autre, publiée en 1885, par M. Stohmann, $+1646^{Cal}$; la moyenne, $+1711^{Cal}$, ne s'écarte guère de notre propre mesure.

III. — Phénanthrène.

Nous avons exécuté quatre déterminations de la chaleur de combustion de ce carbure d'hydrogène. Elles ont fourni, pour 1^{gr} : 9,5488; 9,5378; 9,5609; 9,5313; moyenne, 9,5447.

Voici les données numériques de ces quatre déterminations :

Phénanthrène, $C^{28}H^{10}$.

P.	O.	A.	F.	N.	M.	T.	Q.
gr	atm	atm	mgr	mgr	kg	o	Cal
0,716	24	1	20	40	2,1297	3,23	9,5488
0,497	24	1	20	35	2,1297	2,245	9,5378
0,484	24	1	20	37	2,1297	2,1925	9,5609
0,475	24	1	20	34	2,1297	2,145	9,5313

Cela fait pour la chaleur de combustion de

$C^{28}H^{10} = 178^{gr}$:

$+1699^{Cal},0$ à volume constant;

$+1700^{Cal},4$ à pression constante.

On en déduit la chaleur de formation depuis les éléments

C^{28}(diamant) $+ H^{10} = C^{28}H^{10}$ cristallisé, absorbe.... $-39^{Cal},4$

La synthèse du phénanthrène, dans les conditions pyrogénées et spécialement par la benzine et l'acétylène, s'accomplit en même temps que celle de l'anthracène. Elle dégage $+45^{Cal},7$;

Soit $+7^{Cal},2$ de plus que l'anthracène, chiffre à peine distinct des erreurs d'expérience. Les déductions exposées à l'occasion de la formation de l'anthracène s'appliquent donc aussi au phénanthrène.

La chaleur de combustion de l'anthracène et celle du phénanthrène, carbures isomères, sont sensiblement les mêmes; car elles diffèrent de moins d'un demi-centième, quantité à peine supérieure aux erreurs d'expérience. Ce

grand rapprochement entre les chaleurs de combustion est un fait général pour les corps isomères *de même fonction chimique,* ainsi que l'a établi, il y a longtemps déjà, l'un de nous : toutes les déterminations faites depuis ont confirmé cette loi.

IV. — Rétène.

Nous avons fait 4 déterminations de la chaleur de combustion de ce carbure d'hydrogène. Elles ont fourni pour 1^{gr} : $9^{Cal},9150$; 9,9216; 9,9355; 9,9298; moyenne, $9^{Cal},9255$.

Voici les données numériques de ces 4 déterminations.

Rétène, $C^{36}H^{18}$.

P.	O.	A.	F.	N.	M.	T.	Q.
gr	atm	atm	mgr	mgr	kg	o	Cal
0,5625	24	1	20	32	2,1297	2,6375	9,9150
0,4945	24	1	20	30	2,1297	2,3225	9,9216
0,498	24	1	20	33	2,1297	2,3425	9,9355
0,5185	24	1	20	32	2,2297	2,3275	9,9298

Cela fait pour la chaleur de combustion de

$$C^{36}H^{18} = 234^{gr} :$$

$+ 2323^{Cal},6$ à volume constant;

$+ 2326,1$ à pression constante.

On en déduit la chaleur de formation depuis les éléments, soit :

C^{36} (diamant) $+ H^{18} = C^{36}H^{18}$ cristallisé, absorbe... $-13^{Cal},1$.

Mais cette quantité, si elle était rapportée au carbone gazeux, se changerait en un dégagement de chaleur considérable; ainsi qu'il a été dit plus haut.

Observons ici que le rétène et l'anthracène diffèrent par $4C^2H^2$. Or la chaleur de combustion du premier surpasse celle du second de $154^{Cal},6 \times 4$: on retrouve donc entre les termes homologues cette différence à peu près

constante, signalée par l'un de nous en 1865 pour la première fois (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 345) et reconnue depuis par tous les autres observateurs.

V. — Diphényle.

Trois déterminations de la chaleur de combustion de ce carbure d'hydrogène ont été exécutées sur un échantillon extrêmement pur, de préparation récente. Elles ont fourni, pour 1^{gr} : $9^{Cal},7609$; 9,7791; 9,8503; moyenne, 9,7968.

Trois déterminations sur un échantillon préparé en 1867 et qui avait un peu jauni : $9^{Cal},7268$; 9,7236; 9,7197; moyenne, 9,7234. Ces deux moyennes ne s'écartent guère pratiquement. Elles montrent que l'état du diphényle ne change pas avec le temps.

Voici les données numériques de ces six déterminations :

Diphényle, très pur, récent, $C^{24}H^{10}$.

P.	O.	A.	F.	N.	M.	T.	Q.
gr	atm	atm	mgr	mgr	kg	o	Cal
0,495	24	1	18	24	2,1297	2,2850	9,7609
0,4525	24	1	18	30	2,1297	2,095	9,7791
0,462	24	1	20	24	2,1297	2,155	9,8503

Diphényle ancien.

P.	O.	A.	F.	N.	M.	T.	Q.
gr	atm	atm	mgr	mgr	kg	o	Cal
0,537	24	1	20	34	2,1297	2,4775	9,7268
0,492	24	1	18	22	2,1297	2,2625	9,7236
0,459	24	1	20	26	2,1297	2,0675	9,7197

Nous adopterons la première série, comme se rapportant à un produit plus pur.

On en tire pour la chaleur de combustion de

$$C^{24}H^{10} = 154^{gr} :$$

$+ 1508^{Cal},7$ à volume constant;

$+ 1510^{Cal},1$ à pression constante.

De là résulte la chaleur de formation par les éléments :

$$C^{24}\,(\text{diamant}) + H^{10} = C^{24}H^{10}\ \text{cristallisé}\ldots \quad -37^{\text{Cal}},1$$

Enfin la formation pyrogénée du diphényle, effectuée expérimentalement au moyen de la benzine (ce Recueil, 4e série, t. IX, p. 453),

$$2C^{12}H^{6}\ \text{gaz} = C^{24}H^{10}\ \text{cristallisé} + H^{2},\ \text{absorbe}\ldots\ldots\ldots \quad -13^{\text{Cal}},1$$

Tous les corps étant pris sous la forme gazeuse, on aurait environ -25^{Cal}.

Les choses se passent donc ici comme dans la formation pyrogénée du diméthyle au moyen du formène, laquelle absorbe une quantité de chaleur voisine de la précédente, soit

$$2C^{2}H^{4}\ \text{gaz} = C^{4}H^{6}\ \text{gaz} + H^{2}\ldots\ldots \quad -32^{\text{Cal}}.$$

Une telle formation pyrogénée résulte d'un double phénomène : condensation moléculaire, qui dégage de la chaleur, et perte d'hydrogène, qui en absorbe. Le signe thermique du résultat dépend de la prépondérance relative entre les deux phénomènes (*voir* ce Recueil, 4e série, t. IX, 472).

VI. — Acénaphtène.

On a fait quatre déterminations de la chaleur de combustion de ce carbure d'hydrogène. On a obtenu pour 1^{gr} : $9^{\text{Cal}},8512$; 9,9101; 9,8628; 9,8510; moyenne, $9^{\text{Cal}},8688$.

Voici les données numériques de ces 4 déterminations.

Acénaphtène, $C^{24}H^{10}$.

P.	O.	A.	F.	N.	M.	T.	Q.
gr	atm	atm	mgr	mgr	kg	o	Cal
0,4855	24	1	20	35	2,1297	2,265	9,8512
0,435	24	1	20	26	2,1297	2,0425	9,9101
0,486	24	1	20	35	2,1297	2,27	9,8628
0,4975	24	1	18	35	2,2297	2,215	9,8510

D'où l'on tire, pour la chaleur de combustion de $C^{24}H^{10} = 154^{gr}$:

$+ 1519^{Cal},8$ à volume constant;
$+ 1521^{Cal},2$ à pression constante.

De là résulte la chaleur de formation par les éléments :

C^{24} (diamant) + H^{10} = $C^{24}H^{10}$ cristallisé, absorbe... $-48^{Cal},1$.

Au contraire, cette formation, depuis le carbone gazeux, dégagerait de la chaleur.

La chaleur de combustion du diphényle et de l'acénaphtène, corps isomères, de constitution d'ailleurs fort différente, mais de fonction analogue, diffère peu. Cependant on remarquera que la chaleur de formation de l'acénaphtène, corps bien plus altérable que le diphényle, répond à une absorption de chaleur plus considérable.

La synthèse de l'acénaphtène par la naphtaline et l'acétylène, synthèse effectuée expérimentalement par l'un de nous (ce Recueil, 4e série, t. XII, p. 226 et 228),

$C^{20}H^{8}$ (solide) + $C^{4}H^{2}$ gaz = $C^{24}H^{10}$ (solide), dégage... $+22^{Cal}$.

Dans l'état gazeux, le chiffre doit être peu différent. Il est fort voisin de la chaleur dégagée par l'union du même volume d'hydrogène avec un carbure, tel que l'éthylène.

$C^{4}H^{4} + H^{2} = C^{4}H^{6}$, dégage $+ 21^{Cal}$.

VII. — Stilbène.

On a fait quatre déterminations de la chaleur de combustion de ce carbure d'hydrogène. On a obtenu pour 1^{gr} : $9^{Cal},8383$; $9,8707$; $9,8580$; $9,8905$; moyenne, $9^{Cal},8644$.

Stilbène, $C^{28}H^{12}$.

P.	O.	A.	F.	N.	M.	T.	Q.
gr	atm	atm	mgr	mgr	kg	o	Cal
0,4755	24	1	17	49	2,1297	2,22	9,8383
0,506	24	1	17	45	2,2297	2,2575	9,8707
0,5085	24	1	20	42	2,2297	2,2675	9,8580
0,9065	24	1	20	45	4,1331	2,180	9,8905

D'où résulte pour la chaleur de combustion de

$C^{28}H^{12} = 180^{gr}$:

$+1775^{Cal},6$ à volume constant;

$+1777^{Cal},3$ à pression constante.

On en déduit la chaleur de formation par les éléments.

C^{28} (diamant) $+ H^{12} = C^{28}H^{12}$ cristallisé, absorbe... $-47^{Cal},3$.

VIII. — Dibenzyle.

On a fait quatre déterminations de la chaleur de combustion du carbure d'hydrogène. On a obtenu, pour 1^{gr} : $10^{Cal},0580$; $10,0684$; $10,0175$; $10,0385$; moyenne, $10^{Cal},0456$.

Voici les données numériques de ces quatre déterminations :

Dibenzyle, $C^{28}H^{14}$.

P.	O.	A.	F.	N.	M.	T.	Q.
gr	atm	atm	mgr	mgr	kg	o	Cal
0,815	24	1	18	34	4,1331	1,9925	10,0580
0,809	24	1	18	35	4,1331	1,98	10,0684
0,4085	24	1	18	21	2,1297	1,9375	10,0175
0,434	24	1	18	27	2,1297	2,0625	10,0385

D'où résulte pour la chaleur de combustion de

$C^{28}H^{14} = 182^{gr}$:

$+ 1828^{Cal},3$ à volume constant;

$+ 1830^{Cal},2$ à pression constante.

On en déduit la chaleur de formation depuis les éléments :

C^{28} (diamant) + H^{14} = $C^{28}H^{14}$ cristallisé, absorbe.... $-31^{Cal},2$

La formation du dibenzyle avec le toluène gazeux, d'après les analogies, doit absorber à peu près -18^{Cal}.

Le stilbène et le dibenzyle sont deux carbures congénères, différant par H^2. La réaction qui changerait le dibenzyle en stilbène

$$C^{28}H^{12} + H^2 = C^{28}H^{14}$$

dégagerait $+16^{Cal},1$; valeur comparable à la chaleur dégagée dans la formation analogue des hydrures d'éthylène et de propylène :

Hydrure d'éthylène : $C^4H^4 + H^2 = C^4H^6$........ $+21,1$
Hydrure de propylène : $C^6H^6 + H^2 = C^6H^8$..... $+22,8$

Au contraire, la transformation du stilbène en anthracène, par condensation moléculaire,

$$C^{28}H^{12} = C^{28}H^{10} + H^2$$

répondrait à un phénomène thermique à peu près nul. S'il se produisait du phénanthrène, corps isomère, on observerait même un dégagement de $+7^{Cal},9$. Ces réactions répondent donc à une altération profonde dans la constitution des carbures.

IX. — Phénol.

Six déterminations de la chaleur de combustion du phénol ont été faites sur un corps cristallisé très beau, et rectifié de nouveau, avec un soin tout spécial. On a obtenu, pour 1^{gr} : $7^{Cal},8821$; 7,8850; 7,7546; 7,7551; 7,9046; 7,8318; moyenne, $7^{Cal},8356$.

Voici les données numériques de ces six déterminations :

Phénol cristallisé, $C^{12}H^6O^2$.

P.	O.	A.	F.	N.	M.	T.	Q.
gr	atm	atm	mgr	mgr	kg	o	Cal
0,5465	24	1	18	30	2,1297	2,04	7,8821
0,5355	23	1	18	30	2,1297	2,00	7,8850
0,550	24	1	18	30	2,1297	2,02	7,7546
0,5335	24	1	18	30	2,1297	1,96	7,7551
0,518	24	1	18	25,6	2,1297	1,94	7,9046
0,5405	24	1	18	30	2,1297	2,005	7,8318

D'où résulte pour la chaleur de combustion de

$C^{12}H^6O^2$ solide $= 94^{gr}$:

$+ 736^{Cal},5$ à volume constant;

$+ 737^{Cal},1$ à pression constante;

$+ 739^{Cal},4$ (liquide) :

On en conclut la chaleur de formation du phénol par les éléments

C^{12} (diamant) $+ H^6 + O^2 = C^{12}H^6O^2$ cristallisé, dégage $+33^{Cal},9$.

Il en résulte encore, pour la formation du phénol au moyen de la benzine,

$C^{12}H^6$ solide $+ O^2 = C^{12}H^6O^2$ solide..... $+ 36^{Cal},6$.

ou bien

$C^{12}H^6$ gaz $+ O^2 = C^{12}H^6O^2$ liquide...... $+ 43^{Cal},6$.

Ce dernier nombre ne diffère pas de la chaleur de formation de l'alcool méthylique par le formène, rapportée à des états pareils des corps mis en expérience

C^2H^4 gaz $+ O^2 = C^2H^4O^2$ liquide........ $+ 43^{Cal},5$.

La chaleur de combustion du phénol a déjà été l'objet de nombreuses déterminations. Favre et Silbermann avaient trouvé : Phénol liquide : $+ 737^{Cal}$; Rechenberg (par le chlorate de potasse) : $+ 743^{Cal},0$; Stohmann (par le chlorate de potasse) : $+ 722^{Cal},0$, et depuis, par l'oxygène, combustion ordinaire : $+ 725^{Cal},3$; Thomsen :

$+ 768^{Cal},8$ sous forme gazeuse ; ce dernier nombre donnerait 758 environ pour le phénol solide. Mais ce nombre est évidemment trop fort de 3 centièmes environ. Il en est de même pour la plupart des déterminations faites par cet auteur avec son brûleur universel ; lequel introduit dans le calorimètre une source de chaleur étrangère, ainsi que M. Stohmann l'a déjà fait observer.

Le nombre 737 que nous avons observé pour le phénol solide peut être confirmé par une autre voie, comme l'ont déjà établi les mesures relatives à la chaleur de formation des picrates par MM. Sarrau et Vieille (¹).

X. — Camphène cristallisé, inactif.

On a fait trois déterminations de la chaleur de combustion de ce carbure d'hydrogène. On a obtenu, pour 1^{gr} : $10^{Cal},7743$; 10,7713 ; 10,8128 ; moyenne, $10^{Cal},7861$.

Voici les données numériques de ces trois déterminations :

Camphène cristallisé, $C^{20}H^{16}$.

P.	O.	A.	F.	N.	M.	T.	Q.
gr	atm	atm	mgr	mgr	kg	o	Cal
0,470	24	1	29	40	2,1297	2,3975	10,7743
0,441	24	1	20	37	2,1297	2,25	10,7713
0,7895	24	1	20	29	4,13311	2,075	10,8128

Soit pour la chaleur de combustion de $C^{20}H^{16} = 136^{gr}$:

$+ 1466^{Cal},9$ à volume constant;
$+ 1469^{Cal},2$ à pression constante.

On en déduit la chaleur de formation depuis les éléments :

C^{20} (diamant) $+ H^{16} = C^{20}H^{16}$ cristallisé, dégage.... $+22^{Cal},8$.

Cette chaleur de combustion diffère peu du chiffre de

(¹) Berthelot, *Sur la force des matières explosives*, t. II, p. 19.

Favre et Silbermann pour le térébenthène : $+1475^{Cal}$. Elle répond à un dégagement de chaleur dans la formation du camphène par les éléments, même sous leur état actuel; de même qu'il arrive pour la plupart des carbures forméniques et éthyléniques à équivalent un peu élevé.

C'est ici le lieu d'observer que la chaleur de formation par les éléments, évaluée de même à partir du carbone dans son état actuel, est, au contraire, négative pour les carbures polyacétyléniques : benzine, naphtaline, anthracène, phénanthrène, acénaphtène. Cette circonstance se rattache à la formation endothermique de leur générateur commun, l'acétylène. Le caractère réel de ces formations paraît déterminé, on le répète, parce que l'acétylène et les carbures engendrés par synthèse directe sont produits en réalité par l'union de l'hydrogène avec le carbone gazeux : élément dont le carbone sous ses formes actuelles représente seulement les états polymérisés, c'est-à-dire les états produits avec perte d'énergie.

CHALEUR DE COMBUSTION ET DE FORMATION DES SUCRES, HYDRATES DE CARBONE ET ALCOOLS POLYATOMIQUES CONGÉNÈRES;

Par MM. BERTHELOT et VIEILLE.

La chaleur de formation des sucres et hydrates de carbone peut être évaluée d'après la méthode générale exposée en 1865 par M. Berthelot pour calculer la chaleur de formation des composés organiques, ainsi que la chaleur dégagée dans leurs principales réactions, au moyen des chaleurs de combustion, données dont on n'avait pas jusque-là compris l'utilité pour cet emploi théorique. Mais il n'est pas facile de brûler complètement les sucres par

l'oxygène libre, et personne ne l'a fait jusqu'à ce jour. Notre méthode nouvelle permet d'atteindre le but sans difficulté. Voici les résultats observés, en commençant par la mannite et la dulcite, alcools polyatomiques fondamentaux de toute la série.

I. — Mannite.

On a fait trois déterminations de la chaleur de combustion de cette substance. On a obtenu, pour 1^{gr} : $3^{Cal},9997$; $3^{Cal},9928$; $4^{Cal},0110$; moyenne : $4^{Cal},0012$.

Voici les données de ces trois déterminations :

Mannite, $C^{12}H^{14}O^{12}$.

P.	O.	A.	F.	N.	M.	T.	Q.
gr	atm	atm	mgr	mgr	kg	o	Cal
1,007	27	1	22	18	2,1297	1,91	3,9997
1,1975	27	1	22	30	2,1297	2,265	3,9928
1,172	27	1	25	32	2,1297	2,23	4,0110

D'où l'on tire, pour la chaleur de combustion de

$$C^{12}H^{14}O^{12} = 182^{gr} :$$

$+ 728^{Cal},2$ à volume constant;

$+ 728^{Cal},5$ à pression constante.

Il en résulte pour la chaleur de formation par les éléments

C^{12}(diamant) $+ H^{14} + O^{12} = C^{12}H^{14}O^{12}$ mannite cristallisée, dégage .... $+318^{Cal},5$

Par le chlorate de potasse, M. Rechenberg avait trouvé $+ 760^{Cal}$ et M. Stohmann, $+ 717^{Cal}$, pour la chaleur de combustion de la mannite.

II. — Dulcite.

On a fait trois déterminations de la chaleur de combustion de cette substance. On a obtenu, pour 1^{gr} : $3^{Cal},9989$; $4^{Cal},0059$; $4^{Cal},0137$; moyenne : $4^{Cal},0062$.

Voici les données de ces trois déterminations :

Dulcite, $C^{12}H^{14}O^{12}$.

P.	O.	A.	F.	N.	M.	T.	Q.
mgr	atm	atm	mgr	mgr	kg	o	Cal
1,013	25	0	18	13	2,1297	1,9175	3,9989
1,009	25	0	22	20	2,1297	1,9175	4,0059
1,170	24	1	22	28	2,1297	2,225	4,0137

D'où l'on tire, pour la chaleur de combustion de

$C^{12}H^{14}O^{12} = 182^{gr}$:

$+ 729^{Cal},1$ à volume constant;
$+ 729^{Cal},4$ à pression constante.

On en conclut la chaleur de formation par les éléments :

$C^{12} + H^{14} + O^{12} = C^{12}H^{14}O^{12}$ dulcite, dégage....... $+317^{Cal},6$

Ces nombres sont pratiquement les mêmes que pour la mannite; conformément à la relation des isomères de même fonction, établie par M. Berthelot.

Par le chlorate de potasse, M. Rechenberg avait trouvé $+ 753^{Cal}$; M. Stohmann, $+ 711^{Cal}$, pour la chaleur de combustion de la dulcite.

III. — Lactose (sucre de lait).

Ce corps a été séché à 65°, température à laquelle il répond à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$.

On a fait trois déterminations de la chaleur de combustion de cette substance. On a obtenu, pour 1^{gr} : $3^{Cal},7773$; $3^{Cal},7733$; $3^{Cal},7807$; moyenne : $3^{Cal},7771$.

Voici les données de ces trois déterminations :

Lactose séchée à 65° : $C^{12}H^{12}O^{12}$.

P.	O.	A.	F.	N.	M.	T.	Q.
gr	atm	atm	mgr	mgr	kg	o	Cal
1,0125	24	1	25	24	2,1297	1,8175	3,7773
1,0905	24	1	20	24	2,1297	1,95	3,7733
1,0425	24	1	22	24	2,1297	1,87	3,7807

D'où l'on tire, pour la chaleur de combustion de

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 180^{gr}:$$

$+ 679^{Cal},9$ à volume constant et à pression constante;

Un nombre double, calculé pour $C^{24}H^{22}O^{22}, H^2O^2$, répond à

$$+ 1359^{Cal},8.$$

On en déduit la chaleur de formation, depuis les éléments, soit :

$C^{12} + H^{12} + O^{12} = C^{12}H^{12}O^{12}$ lactose cristallisée, dégage .... $+ 298^{Cal},1$

Par le chlorate de potasse, M. Rechenberg avait obtenu : $+ 710^{Cal}$; M. Stohmann : $+ 659^{Cal},3$, pour la même chaleur de combustion.

IV. — Saccharose (sucre de canne).

On a opéré sur ce corps séché à 100°.

On a fait trois déterminations de la chaleur de combustion de cette substance. On a obtenu, pour 1^{gr} : $3^{Cal},9605$; $3^{Cal},9633$; $3^{Cal},9612$; moyenne : $3^{Cal},9617$.

Voici les données de ces trois déterminations :

Saccharose séché à 100° $(C^{12}H^{11}O^{11})^2$.

P.	O.	A.	F.	N.	M.	T.	Q.
gr	atm	atm	mgr	mgr	kg	o	Cal
1,219	24	1	25	25	2,1297	2,285	3,9605
1,194	24	1	25	25	2,1297	2,24	3,9633
1,122	24	1	25	25	2,1297	2,105	3,9612

Soit pour la chaleur de combustion de

$$C^{24}H^{22}O^{22} = 342^{gr}:$$

$+ 1355^{Cal},04$ à volume constant et à pression constante.

Elle ne diffère guère de celle du lactose.

La chaleur de formation depuis les éléments :

$C^{24} + H^{22} + O^{22} = C^{24}H^{22}O^{22}$ saccharose cristallisé, dégage .... $+ 532^{Cal}$

Par le chlorate de potasse, M. Rechenberg avait obtenu : $+1427^{Cal}$; M. Stohmann : $+1322^{Cal}$, pour la chaleur de combustion.

V. — Glucose.

Les mesures relatives au *glucose* nous laissant quelque doute, nous ne les donnerons pas aujourd'hui. Mais la chaleur de combustion de ce corps ne doit guère différer de celle du lactose, rapporté à la même formule, soit

$$+680^{Cal},$$

chiffre qui est à peu près la moitié de celle du saccharose,

$$677^{Cal},5 \times 2.$$

La chaleur de formation du glucose par les éléments :

$$C^{12} + H^{12} + O^{12} = C^{12}H^{12}O^{12}$$

doit donc être regardée comme voisine de $+300^{Cal}$.

VI. — Cellulose.

Nous avons donné précédemment (ce Recueil, 6e série, t. VI, p. 553) le nombre $+681^{Cal},8$ pour la chaleur de combustion de la cellulose

$$C^{12}H^{10}O^{10} = 162^{gr}.$$

D'où résulte la chaleur de formation par les éléments :

$C^{12} + H^{10} + O^{10} = C^{12}H^{10}O^{10}$ (cellulose), dégage... $+227^{Cal},2$

Par le chlorate de potasse, M. Rechenberg a obtenu : $+721^{Cal}$; M. Stohmann : $+671^{Cal},7$ pour la chaleur de combustion de cette substance.

VII. — Amidon.

On a fait quatre déterminations de la chaleur de combustion de l'amidon. On a obtenu, pour 1^{gr} : $4^{Cal},2270$; $4^{Cal},2549$; $4^{Cal},2121$; $4^{Cal},2182$; moyenne : $4^{Cal},2280$.

Voici les données numériques de ces quatre déterminations :

Amidon, $C^{12}H^{10}O^{10}$.

P.	O.	A.	F.	N.	M.	T.	Q.
gr	atm	atm	mgr	mgr	kg	o	Cal
0,778	24	1	17	26	2,1297	1,56	4,2270
0,785	24	1	18	26	2,1297	1,585	4,2549
0,766	24	1	18	26	2,13204	1,53	4,2121
0,9925	24	1	18	26	2,1297	1,9825	4,2182

On tire de ces résultats la chaleur de combustion pour $C^{12}H^{10}O^{10} = 162^{gr}$:

$$+ 684^{Cal},9.$$

On en conclut la chaleur de formation par les éléments

$C^{12} + H^{10} + O^{10} = C^{12}H^{10}O^{10}$ amidon, dégage..... $+ 224^{Cal},1$

Par le chlorate de potasse, M. Rechenberg a obtenu : $+ 726^{Cal}$; M. Stohmann : $+ 667^{Cal},9$ pour la chaleur de combustion.

VIII. — Inuline.

Ce corps a été séché à 110°.

On a fait trois déterminations. On a obtenu, pour 1^{gr} : $4^{Cal},1764$; $4^{Cal},1839$; $5^{Cal},2009$; moyenne : $4^{Cal},1871$.

Voici les données numériques de ces trois déterminations.

Inuline séchée à 150°, $C^{12}H^{10}O^{10}$.

P.	O.	A.	F.	N.	M.	T.	Q.
gr	atm	atm	mgr	mgr	kg	o	Cal
0,614	24	1	18	20	2,1297	1,22	4,1764
0,8665	24	1	20	22	2,1297	1,72	4,1839
1,103	24	1	19	21	2,1297	2,1925	4,2009

On tire de ces résultats la chaleur de combustion pour

$$C^{12}H^{10}O^{10} = 162^{gr} :$$

$$+ 678^{Cal},3.$$

La chaleur de formation depuis les éléments :

$C^{12} + H^{10} + O^{10} = C^{12}H^{10}O^{10}$ inuline, dégage...... $+ 230^{Cal},6$

Par le chlorate de potasse, M. Rechenberg a obtenu : 712^{Cal}; M. Stohmann : $659^{Cal},3$.

IX. — Dextrine.

On a fait trois déterminations de la chaleur de combustion de cette substance. On a obtenu, pour 1^{gr} : $4^{Cal},1683$; $4^{Cal},2012$; $4^{Cal},1708$; moyenne : $4^{Cal},1804$.

Voici les données numériques de ces trois déterminations:

Dextrine, $C^{12}H^{10}O^{10}$.

P.	O.	A.	F.	N.	M.	T.	Q.
gr	atm	atm	mgr	mgr	kg	o	Cal
0,6073	24	1	18	20,8	2,1297	1,205	4,1693
0,8521	24	1	22	22	2,1297	1,70	4,2012
1,1034	24	1	22	22	2,1297	2,18	4,1708

On tire de ces résultats, pour la chaleur de combustion

$$C^{12}H^{10}O^{10} = 162^{gr} :$$

$$+ 667^{Cal},2.$$

On en déduit la chaleur de formation depuis les éléments :

$$C^{12} + H^{10} + O^{10} = C^{12}H^{10}O^{10} \text{ dextrine} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad + 241^{Cal},7$$

Les chaleurs de combustion des quatre hydrates de carbone isomères sont à peu près les mêmes, comme toujours. De plus, leur chaleur de formation ne diffère que d'une fraction relativement faible de la valeur totale, soit

	Cal
Amidon.............	+ 224
Inuline.............	+ 230
Dextrine	+ 241
Cellusose...........	+ 227

Si nous comparons maintenant entre eux les divers hydrates de carbone et alcools polyatomiques congénères, au point de vue de leurs chaleurs de formation, nous arrivons aux résultats suivants :

	Moyenne.
Hydrates, $(C^{12}H^{10}O^{10})^n$...........	$+(230^{Cal})^n$
Saccharoses, $(C^{12}H^{11}O^{11})^2$.........	$+(266^{Cal})^2$
Glucoses, $C^{12}H^{12}O^{12}$..............	$+300^{Cal}$
Mannite et Dulcite, $C^{12}H^{14}O^{12}$.....	$+310^{Cal}$

Ces nombres donnent lieu à des rapprochements très nombreux et très importants; nous citerons seulement les suivants, déjà formulés par l'un de nous depuis bien longtemps, mais que les déterminations actuelles permettent de préciser avec plus d'exactitude :

1° Les chaleurs de formation des hydrates de carbone ne diffèrent sensiblement entre elles que par celles des éléments de l'eau qui les distinguent. En effet, entre les glucoses et les saccharoses, la différence est $+34^{Cal}$: c'est-à-dire sensiblement la même que celle d'un équivalent d'eau solide, $+35^{Cal},2$.

Entre les glucoses et les hydrates de l'ordre de la cellulose et congénères la différence est $+70^{Cal}$: sensiblement la même que celle d'une molécule d'eau, $+70^{Cal},4$.

C'est précisément la même relation qui existe entre l'alcool ordinaire et l'éther, d'après les déterminations de M. Berthelot. Si l'on pouvait pousser les mesures jusqu'au dernier degré de précision, il est probable que l'on trouverait, dans le cas des hydrates de carbone comme dans celui des éthers, une légère absorption de chaleur pour la formation avec perte d'eau des termes les plus condensés.

2° En comparant la chaleur de formation des alcools hexatomiques, tels que la mannite, avec celle des glucoses envisagés comme leurs aldéhydes primaires, on observe une différence de $+18^{Cal}$ pour la chaleur dégagée par l'union de l'hydrogène avec ces aldéhydes

$$C^{12}H^{12}O^{12} + H^2 = C^{12}H^{14}O^{12}, \text{ dégage......} \quad +18^{Cal}.$$

Ce chiffre est du même ordre de grandeur que la chaleur de formation de l'alcool ordinaire par l'aldéhyde

$$C^4H^4O^2 \text{ liquide} + H^2 = C^4H^6O^2 \text{ liquide} : +14^{Cal} \text{ (Berthelot)}.$$

Il en résulte que l'oxydation qui change la mannite en glucose

$$C^{12}H^{14}O^{12} + O^2 = C^{12}H^{12}O^{12} + H^2O^2, \text{ dégage : } +51^{Cal},$$

c'est-à-dire les trois quarts de la chaleur de combustion de l'hydrogène : ces chiffres deviendraient bien plus voisins encore, si l'hydrogène était actuellement liquide.

3° La fermentation alcoolique dégage une quantité de chaleur représentée par les chiffres suivants :

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2C^4H^6O^2 + 2C^2O^4 : +29^{Cal} \text{ dans l'état actuel;}$$

ou, plus exactement, dans l'état dissous, $+47^{Cal}$.

4° La formation des hydrates de carbone, à partir du carbone diamant et de l'eau, absorbe -114^{Cal} : valeur énorme qui explique la réserve d'énergie immanente aux hydrates de carbone, laquelle joue un si grand rôle dans la formation des principes immédiats des êtres organisés, et dans les combustions lentes, l'une des sources fondamentales de la chaleur animale.

SUR LES HYDRATES DE CHLORURE DE ZINC;

PAR M. R. ENGEL.

On n'a signalé qu'une seule combinaison de chlorure de zinc et d'eau, et ce composé n'a été observé que par un seul chimiste, M. Schindler. Cet auteur admet l'existence à l'état cristallisé de l'hydrate $ZnCl^2 + H^2O$; mais l'analyse qu'il a faite de ce corps cadre plutôt avec la formule

$$(ZnCl^2)^2 + 3H^2O.$$

Voici, en effet, la composition centésimale des composés

$$ZnCl^2 + H^2O, (ZnCl^2)^2 + 3H^2O$$

et celle du composé analysé par Schindler.

	$ZnCl^2 + H^2O$.	$(ZnCl^2)^2 + 3H^2O$.	Trouvé.
Zn.............	42,21	40,03	39,80
Cl^2.............	46,10	43,42	43,81
H^2O............	11,69	16,55	16,39
	100,00	100,00	100,00

Nous établirons plus loin que c'est bien la formule

$$(ZnCl^2)^2 + 3H^2O$$

et non la formule $ZnCl^2 + H^2O$ qu'il faut attribuer à cet hydrate de zinc.

Mais ce composé n'est pas la seule combinaison définie que le chlorure de zinc forme avec l'eau. Il existe au moins trois hydrates de chlorure de zinc dont deux peuvent être obtenus en cristaux isolés et volumineux.

Les solutions de chlorure de zinc que j'ai employées ont été préparées en dissolvant du zinc métallique dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Pour charger davantage en chlorure de zinc la liqueur ainsi obtenue, on y faisait passer un courant d'acide chlorhydrique sec, puis on ajoutait des fragments de zinc métallique. On arrive ainsi facilement à obtenir des liqueurs de concentration voulue et neutres au méthylorange. Les analyses ont été faites par les procédés que j'ai indiqués dans mon Mémoire sur les chlorhydrates de chlorure de zinc.

I. — *Trihydrate de chlorure de zinc*

$$ZnCl^2 + 3H^2O.$$

J'ai obtenu ce composé en soumettant à 0° pendant vingt-quatre heures une solution aqueuse de chlorure de zinc renfermant 71,5 de chlorure de zinc et 28,5 d'eau. La cristallisation ne commence le plus ordinairement qu'après plusieurs heures.

Au bout de vingt-quatre heures, on trouve toujours au

fond du flacon des amas de beaux cristaux mesurant souvent plus d'un centimètre de côté.

Pour isoler ces cristaux je les ai recueillis dans une première expérience, sur une assiette de porcelaine dégourdie placée sous une cloche au-dessus d'anhydride phosphorique. Au bout de quelque temps les cristaux se transformèrent en un liquide. Dans les conditions où ils se trouvaient, il était impossible qu'ils fussent tombés en déliquescence sous l'influence de l'eau. Il fallait admettre que le corps obtenu était fusible à basse température.

Dans une deuxième expérience j'ai isolé et séché les cristaux de la manière suivante : j'avais installé, préalablement, dans de la glace, un flacon à large goulot, hermétiquement fermé par un bon bouchon en caoutchouc.

Au fond du flacon se trouvait une légère couche d'anhydride phosphorique et vers le milieu du flacon en hauteur une rondelle de porcelaine dégourdie, suspendue à un fil métallique à l'aide d'anses convenablement disposées. Le fil métallique était maintenu par le bouchon en caoutchouc. Lorsque le tout fut suffisamment refroidi, on sortit rapidement du liquide générateur quelques cristaux obtenus comme il a été dit plus haut ; on les plaça sur la porcelaine dégourdie, on enferma le tout dans le flacon qui fut abandonné à lui-même dans la glace. Dans ces conditions les cristaux se dessèchent sans subir d'altération apparente notable. Ils semblent pourtant s'effleurir légèrement. Après vingt-quatre heures, on sortit les cristaux à l'aide de pince et on les introduisit rapidement dans plusieurs flacons tarés bien secs et pouvant être bouchés.

Tous les cristaux ainsi isolés subirent rapidement la fusion à la température ordinaire. Ils ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé. I.	Trouvé. II.	Calculé pour $ZnCl^2 + 3H^2O$.
HCl libre............	0	0	0
$ZnCl^2$...............	71,74	71,64	71,6
Eau (par différence)..	28,26	28,4	28,4

Ils sont fusibles entre 6° et 7°.

Leur solubilité dans l'eau à zéro est très grande. On peut la déduire de la composition à zéro des eaux mères d'où ils se sont déposés, en admettant, ce qui est infiniment probable, que ces eaux mères sont constituées par de l'eau saturée du composé $ZnCl^2 + 3H^2O$.

Les eaux mères qui ont pour densité 1,948 renferment pour 100 :

$ZnCl^2$.........	69,53
H^2O..........	30,47.

On déduit de ces nombres que 100 parties d'eau dissolvent environ 1250 parties de chlorure de zinc trihydraté.

Le chlorure de zinc trihydraté perd de l'eau dans le vide et dans une atmosphère séchée par de l'anhydride phosphorique et cela même à 0°.

A la température ordinaire (15° environ) du chlorure de zinc trihydraté, abandonné au-dessus d'anhydride phosphorique, a atteint la composition suivante :

	$ZnCl^2$.	H^2O.
Composition primitive......	71,74	28,26
Après quarante-huit heures.	72,9	27,1
Après dix jours............	75,16	24,4
Dans le vide..........	81,8	18,1

A ce moment de nouveaux cristaux commencent à se former au sein du liquide sirupeux.

Le trihydrate de chlorure de zinc, liquide au-dessus de 6°-7°, présente, comme je l'ai indiqué, la composition :

	Pour 100.
$ZnCl^2$	71,6
H^2O	28,4

et le liquide au sein duquel les cristaux se sont formés a la composition :

	Pour 100.
$ZnCl^2$	69,53
H^2O	30,47

La richesse en chlorure de zinc de ces deux liquides, dont le premier se prend entièrement en masse à zéro et dont le second ne fournit plus de cristaux, est donc très voisine.

Il ne faudrait pas en conclure que, pour obenir des cristaux isolés, il faille partir d'un liquide dont la composition soit bien fixe et comprise entre 72,6 et 69,53 pour 100 de chlorure de zinc. Une solution plus riche en chlorure de zinc dépose tout d'abord des cristaux de trihydrate et la liqueur s'enrichit en chlorure de zinc.

Ainsi, par exemple, on a préparé une solution de chlorure de zinc qui a donné à l'analyse les résultats suivants :

	$ZnCl^2$ pour 100.	Moyenne pour 100.
Première analyse	73,8	74
Deuxième »	74,2	

et on l'a soumise au refroidissement à zéro. Après vingt-quatre heures, on a obtenu deux gros cristaux isolés qui analysés renfermaient :

	I.	II.	Calculé pour $ZnCl^2 + 3H^2O$.
$ZnCl^2$ pour 100	72,2	72,4	71,6

Ces cristaux d'ailleurs étaient fusibles vers 7°. Le chiffre un peu fort de chlorure de zinc trouvé s'explique par l'eau

mère plus concentrée qui imprégnait le cristal et dont il n'est pas possible de le débarrasser entièrement.

II. — *Bihydrate de chlorure de zinc.*

Si l'on refroidit à zéro une liqueur encore plus concentrée de chlorure de zinc, il se passe souvent un temps fort long (quatre à cinq jours) avant qu'il y ait cristallisation. Dans toutes les expériences que j'ai faites, il m'est arrivé de trouver le liquide pris en masse alors que, quelques heures auparavant, je n'avais constaté la présence d'aucun cristal isolé dans le liquide. En sortant alors le flacon de la glace, on constate peu à peu la fusion de la masse (température du laboratoire, 15°-17°). En décantant de temps en temps le liquide formé, il reste finalement une petite quantité de cristaux infusibles à la température ordinaire.

Précisons en donnant le détail d'une expérience.

Une solution de chlorure de zinc contenant 79,9 pour 100 de ce sel anhydre s'est prise en masse à 0°. L'opération a été faite sur un litre de liquide, soit sur plus de 2^{kg} de matière. On prélève successivement divers échantillons du liquide provenant de la fusion de la masse à la température ordinaire et on les analyse.

Le premier liquide qu'on peut décanter contient 77,9 pour 100 de chlorure de zinc.

Puis on trouve successivement que les liquides suivants, isolés de quart d'heure en quart d'heure environ, renferment :

	Pour 100.
Deuxième liquide........	78,6
Troisième »	78,9
Quatrième »	78,7
Cinquième »	78,6

Le liquide de fusion a donc sensiblement, sauf au premier moment, une composition constante et qui répond à

la formule $ZnCl^2 + 2H^2O$. Ce composé renferme en effet 79,07 pour 100 de chlorure de zinc.

Tout en n'ayant pu obtenir de cristaux isolés de chlorure de zinc bihydraté, je me crois donc bien en droit de conclure à l'existence de ce corps à l'état cristallisé. Plus loin je parlerai de l'existence d'un hydrate $(ZnCl^2)^2 + 3H^2O$. On pourrait bien concevoir que le liquide de fusion analysé ci-dessus résulte de la dissolution d'une molécule du composé

$$(ZnCl^2)^2 + 3H^2O$$

dans une molécule du premier hydrate décrit

$$ZnCl^2 + 3H^2O.$$

On aurait en effet ainsi un liquide répondant à la composition

$$ZnCl^2 + 2H^2O.$$

Mais pareille hypothèse est impossible à admettre si l'on veut bien remarquer que le liquide qui s'est pris en masse renfermait primitivement 79,9 pour 100 de chlorure de zinc, c'est-à-dire une quantité plus grande que n'en exige la formule $ZnCl^2 + 2H^2O$, et qu'après fusion il est resté des cristaux infusibles à la température ordinaire, et je montrerai plus loin que ces cristaux répondent à la formule

$$(ZnCl^2)^2 + 3H^2O.$$

On conçoit au contraire que, de même qu'une solution de chlorure de zinc plus riche en chlorure de zinc que le trihydrate cristallisé donne d'abord des cristaux de ce dernier sel avec concentration de la liqueur mère, de même une solution un peu plus riche en chlorure de zinc que le bihydrate dépose d'abord ce sel avec concentration de la liqueur d'où résulte le dépôt du sel $(ZnCl^2)^2 + 3H^2O$.

Avec des liquides moins riches en chlorure de zinc que la précédente, on constate le plus ordinairement tout d'abord la formation de cristaux isolés de trihydrate, puis

assez rapidement la liqueur se prend en masse et cette masse après fusion et élimination du liquide laisse des cristaux infusibles. Il est donc à peu près impossible d'obtenir ainsi des cristaux isolés de bihydrate de chlorure de zinc.

On n'y arrivera sans doute qu'en soumettant à l'évaporation dans le vide une solution de chlorure de zinc, et cela à une température légèrement supérieure à 7°, de manière à éviter la cristallisation du composé

$$ZnCl^2 + 3H^2O.$$

Je ne pourrai réaliser cette expérience qu'en hiver.

III. — *Sesquihydrate de chlorure de zinc.*

$$(ZnCl)^2 + 3H^2O.$$

J'ai dit précédemment qu'en soumettant à zéro une solution de chlorure de zinc contenant 79,9 pour 100 de ce sel, on obtient une prise en masse, et que cette masse fond partiellement vers 15°-16°, laissant un résidu de petits cristaux infusibles à cette température.

Ces cristaux ont été recueillis sur une plaque de porcelaine dégourdie et séchés sous une cloche en présence d'anhydride phosphorique. Ils ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.		Calculé pour
	I.	II.	$(ZnCl^2)^2 + 3H^2O$.
$ZnCl^2$..............	82,2	82	83,4
H^2O (par différence).	17,8	18	16,6

Ils répondent donc à la formule $(ZnCl^2)^2 + 3H^2O$.

C'est là sans aucun doute le composé qu'a obtenu M. Schindler dont j'ai donné les analyses au début de ce Mémoire. On obtient en effet ce même hydrate en cristaux volumineux en abandonnant pendant fort longtemps et à la température de 15° à 16° une solution de chlorure de zinc sous une cloche en présence d'anhydride phospho-

rique. Les hydrates $ZnCl^2 + 3H^2O$ et $ZnCl^2 + 2H^2O$, fusibles au-dessous de 16°, ne pouvant se former, la liqueur se concentre sans cristalliser pendant un temps fort long, et après dix ou quinze jours on obtient de beaux cristaux du sesquihydrate de chlorure de zinc. Ces cristaux ont donné à l'analyse 82,3 pour 100 de chlorure de zinc. Le liquide au sein duquel ils se sont formés contenait 81,8 pour 100 de chlorure de zinc.

Les cinq analyses de ces cristaux que j'ai faites et celle de Schindler ne permettent pas, avec ce chimiste, d'attribuer à ce composé la formule $ZnCl^2 + H^2O$. Il est même impossible, par suite de la formation du sesquihydrate de chlorure de zinc, d'obtenir un monohydrate par simple concentration d'une solution de chlorure de zinc à la température ordinaire. On ne peut espérer obtenir cet hydrate qu'en se tenant au-dessus du point de fusion du composé

$$(ZnCl^2)^2 + 3H^2O,$$

c'est-à-dire vers 30°. Il est probable en effet, par analogie, que ce composé $ZnCl^2 + H^2O$ fond à une température plus élevée.

Le composé	$ZnCl^2 + 3H^2O$	fond en effet vers.....	7°
»	$ZnCl^2 + 2H^2O$	au-dessous de...	16
»	$(ZnCl^2)^2 + 3H^2O$	vers..............	30

En résumé, il existe trois hydrates de chlorure de zinc. Si l'on compare leur composition à celle des chlorhydrates de chlorure de zinc, que j'ai décrits dans un précédent Mémoire, on remarque que ces derniers composés dérivent de deux des hydrates par le remplacement d'une molécule d'eau par une molécule d'acide chlorhydrique

Hydrates............	$ZnCl^2 + 3H^2O$	$(ZnCl^2)^2 + 3H^2O$
Chlorhydrates de chlorure..............	$ZnCl^2 + HCl + 2H^2O$	$(ZnCl^2)^2 + HCl + 2H^2O$.



RECHERCHES THERMIQUES SUR LES SÉLÉNIURES;

Par M. C. FABRE.

Les recherches qui font l'objet de ce Mémoire ont eu pour but l'étude des séléniures.

Il n'avait pas été fait, jusqu'à présent, de déterminations thermiques relatives à ces composés : on connaît, il est vrai, l'existence de certains séléniures métalliques, bien cristallisés; mais les séléniures alcalins et alcalino-terreux étaient très incomplètement connus : la grande altérabilité de ces corps au contact de l'air les rendait très difficiles à obtenir.

J'ai repris la préparation de ces corps et, en évitant soigneusement l'action de l'oxygène, j'ai pu obtenir plusieurs séléniures alcalins et alcalino-terreux qui n'avaient pas été décrits; j'ai préparé les séléniures métalliques à l'état amorphe et à l'état cristallisé. L'étude thermique de ces composés m'a conduit à déterminer les chaleurs de changement d'état du sélénium et la chaleur de formation de l'acide sélénhydrique.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Berthelot et d'après ses bienveillants conseils. Qu'il me soit permis de témoigner ici à ce maître illustre l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'exposerai le résultat de mes recherches dans l'ordre suivant :

1° Transformations isomériques du sélénium; chaleur de formation de l'acide sélénhydrique;

2° Séléniures alcalins;

3° Séléniures alcalino-terreux;

4° Séléniures métalliques cristallisés et amorphes.

CHAPITRE I.

I. — Transformations isomériques du sélénium.

1. Le sélénium existe sous plusieurs états : on connaît les variétés *amorphe*, *vitreuse* et *métallique*. Berzélius ([1]), Mitscherlich ([2]) ont depuis longtemps signalé ces modifications. Regnault ([3]) a déterminé les chaleurs spécifiques de ces divers états de sélénium. Ses expériences l'ont amené à conclure que le changement du sélénium vitreux en sélénium métallique suffit pour élever la température de ce corps d'au moins 200°; c'est là une simple approximation, et ses recherches n'avaient pas pour objet la mesure de cette chaleur de transformation.

2. Rappelons que l'on obtient le sélénium amorphe en précipitant par l'acide sulfureux une dissolution d'acide sélénieux : c'est le mode classique de préparation. Regnault avait constaté que dans cet état le sélénium présente la même chaleur spécifique qu'à l'état vitrenx. Ce sélénium amorphe, chauffé vers 96° - 97°, se change en sélénium métallique.

L'action de l'air sur une dissolution d'un séléniure alcalin donne un précipité de sélénium qui devient cristallin avec le temps; mais ce sélénium amorphe appartient à la variété *métallique :* en effet, il ne se modifie pas lorsqu'on le chauffe vers 96°-97° et sa densité, comme celle du sélénium métallique, est voisine de 4,78; ces deux propriétés caractérisent le sélénium métallique.

3. Une même substance peut, par sa décomposition,

([1]) *Traité de Chimie*, t. II, p. 190.

([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 301.

([2]) *Ibid.*, p. 257.

donner soit du sélénium amorphe, soit du sélénium métallique. L'acide sélénhydrique, en particulier, donne par l'action de l'air du sélénium métallique : l'acide sélénieux à l'état dissous, agissant sur l'acide sélénhydrique gazeux ou en solution, donne un précipité rouge de sélénium qui, chauffé vers 96°-97°, se transforme en sélénium métallique; l'acide sulfureux agit d'une manière identique; ce sélénium amorphe se comporte donc sous l'influence de la chaleur exactement comme le sélénium vitreux; je montrerai plus loin que dans cette transformation il dégage la même quantité de chaleur que le sélénium vitreux.

4. La modification vitreuse s'obtient toutes les fois que du sélénium fondu est refroidi brusquement; dans ces conditions, on obtient un composé d'un noir brun, d'un éclat brillant, à cassure *vitreuse*, dont la densité est 4,258 et qui se transforme en sélénium métallique lorsqu'on le chauffe vers 97°.

5. La plupart des réactions qui permettent d'obtenir des séléniures s'effectuent avec dégagement de chaleur; d'un autre côté, nous avons vu qu'au-dessus de 100° il n'existe que du sélénium métallique : il semble donc que les séléniures renferment le sélénium sous cette dernière variété; mais c'est là une pure hypothèse, qu'il est à peu près impossible de vérifier par des faits. Un grand nombre de réactions (et ce sont généralement celles qui se prêtent le mieux aux mesures thermiques) fournissent le sélénium à l'état amorphe, variété vitreuse. J'ai donc été amené à rechercher la chaleur de passage de l'état vitreux à l'état métallique.

6. Cette transformation s'effectue bien au-dessus de la température à laquelle on exécute habituellement les mesures dans le calorimètre à eau. Cet appareil peut cependant se prêter à des déterminations de cette nature et le dispositif que j'ai employé, d'après les conseils de

M. Berthelot, ne diffère pas dans ses parties essentielles de celui dont il s'est servi pour déterminer la chaleur de formation de l'azotite d'ammoniaque; le principe de la méthode est d'ailleurs le même.

7. Je détermine, en effet, dans le calorimètre plein d'eau une réaction susceptible d'amener rapidement un certain mélange liquide à une température de 120° sans qu'il puisse se produire de déperdition de chaleur; je mélange alors ce liquide à l'eau du calorimètre et j'observe un dégagement de chaleur; désignons-le par Q.

Je répète la même expérience dans des conditions identiques, avec une seule différence : j'introduis dans le liquide, porté à une température élevée, un poids connu de sélénium *vitreux* : il se transforme en sélénium métallique. Le dégagement de chaleur produit par cette transformation se communique au liquide; en mélangeant ce dernier et le sélénium à l'eau du calorimètre, j'observe un autre dégagement de chaleur, soit Q'. Il est clair que $Q' - Q$ représente la quantité de chaleur provenant du changement d'état du sélénium.

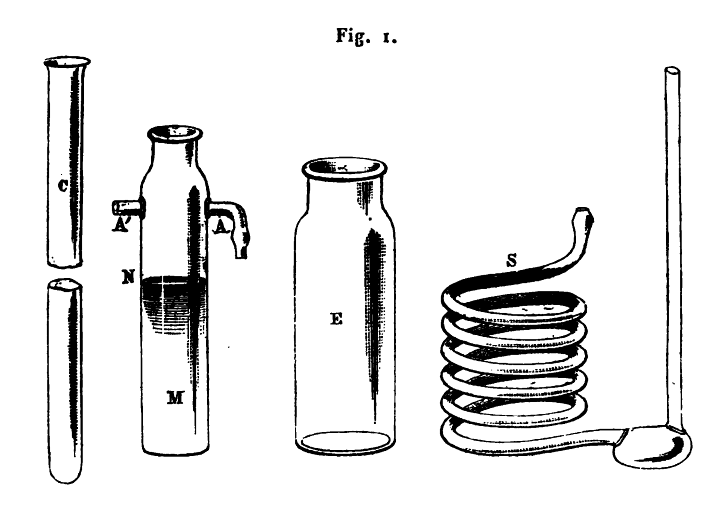
8. Je ferai observer que cette méthode peut se prêter à un grand nombre de réactions s'effectuant à une température élevée. J'emploie dans le cas actuel comme source de chaleur l'action de l'eau sur l'acide sulfurique : j'obtiens ainsi un liquide que je dilue dans l'eau du calorimètre lorsque la réaction est terminée. On pourrait, au lieu de ce liquide, employer un mélange d'eau et d'acétate de soude fondu que l'on diluerait dans l'eau après réaction; de baryte ou de chaux et d'eau qu'on mélangerait ensuite à de l'acide chlorhydrique étendu placé dans le calorimètre. Ces diverses substances pourraient servir à effectuer des mesures calorimétriques relatives à des réactions qui ne s'effectuent pas à la température ordinaire; il en serait de même pour les réactions qui s'effectuent à

basse température, en employant des mélanges réfrigérants.

9. L'application de cette méthode exige que l'on suive certaines règles, aujourd'hui bien établies ([1]). Je m'y suis conformé et dans ce but j'ai adopté un appareil qui a été construit par MM. Alvergniat avec leur habileté bien connue.

Cet appareil se compose d'une série de trois tubes con-

Fig. 1.

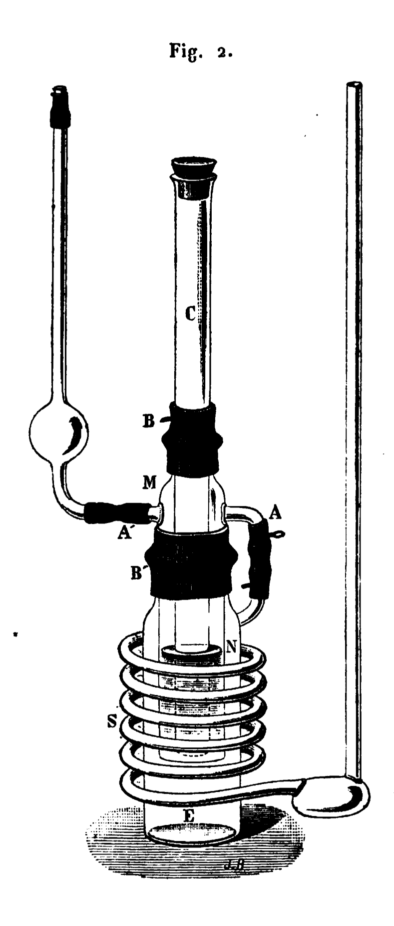


centriques, de verre très mince, fermés à un bout et disposés verticalement; ils sont maintenus à l'aide de bagues de caoutchouc fortement fixées. Le tube le plus étroit C, disposé au centre de l'appareil, renferme le sélénium; il est plus long que les autres et se termine par un bouchon solidement maintenu qui permet de manœuvrer tout le système au milieu de l'eau du calorimètre. Le tube médian M renferme une quantité pesée d'acide sulfurique; le niveau de cet acide s'élève environ jusqu'au point mar-

([1]) Berthelot, *Mécanique chimique*, t. I, p. 345.

qué N; au-dessus du niveau de l'acide viennent déboucher deux tubulures latérales A et A′ auxquelles on adapte en A un serpentin destiné à condenser la petite quantité de vapeur produite par suite du mélange d'eau et d'acide

Fig. 2.



sulfurique; il se termine par une ampoule munie d'un tube vertical qui émerge de quelques centimètres au-dessus du niveau de l'eau du calorimètre. La seconde tubulure est reliée à l'aide d'un caoutchouc à une pipette bouchée à

l'une de ses extrémités et servant à contenir le poids d'eau destiné à être mélangé avec l'acide.

Ce tube M est placé au centre d'un tube extérieur E qui ne renferme que de l'air; le principal effet de cet air est d'empêcher un refroidissement trop rapide du mélange d'eau et d'acide sulfurique; de plus, il s'oppose à toute perte de chaleur ailleurs que par l'eau du calorimètre. Pendant l'expérience, l'appareil est complètement immergé dans l'eau, à l'exception d'une faible portion du tube renfermant le sélénium et du tube vertical du serpentin; le niveau de l'eau s'élève de quelques centimètres au-dessus de la ligature B.

10. J'ai fait d'abord, avec cet appareil, une série d'expériences à blanc, sans sélénium dans le tube intérieur; j'ai ainsi déterminé la quantité de chaleur que j'introduisais dans le calorimètre. Ces expériences ne diffèrent des expériences définitives que par l'absence de sélénium dans le tube intérieur; les détails de l'opération ayant une certaine importance, je crois utile de décrire le mode opératoire.

1° Je pèse d'abord séparément chacune des pièces qui composent l'appareil; je puis ainsi *réduire en eau* le verre immergé dans le calorimètre; dans mes expériences, le poids du verre plongeant dans l'eau a varié de 80^{gr} à 85^{gr}, ce qui représente 16^{gr} à 17^{gr} d'eau environ.

2° Le caoutchouc servant aux ligatures a été pesé; j'ai admis que sa chaleur spécifique était le sixième de celle de l'eau; *réduit en eau,* il valait environ 1^{gr}.

3° L'acide sulfurique est pesé dans le tube M; en jaugeant ce tube à l'avance et employant toujours de l'acide sulfurique de même composition, on peut faire rapidement la pesée à 1^{mgr} ou 2^{mgr} près.

4° On introduit dans la pipette, préalablement graissée à son extrémité, le poids d'eau que l'on veut mélanger à l'acide.

5° On trace, à l'aide d'un diamant à couper, quelques traits sur le fond du tube inférieur, ce qui permettra de le briser plus facilement à la fin de l'opération; on ajuste alors les diverses parties de l'appareil et l'on fixe fortement les caoutchoucs à l'aide d'un fil de cuivre.

6° L'appareil étant disposé pour l'expérience, on place, sur le fond du calorimètre renfermant 800^{cc} d'eau, une bague de verre à bords dentelés : elle est destinée à faciliter le bris de l'appareil au fond de l'eau. On plonge tout le système dans l'eau, on lit le thermomètre de minute en minute pendant un quart d'heure en ayant soin d'agiter le liquide.

7° Lorsque la marche du thermomètre est devenue régulière, on débouche la pipette et l'on fait arriver l'eau sur l'acide sulfurique; on agite fortement pour opérer le mélange; on suit la marche du thermomètre pendant dix minutes, temps que l'expérience a montré nécessaire à la transformation du sélénium vitreux en sélénium métallique; on ferme l'extrémité verticale du tube du serpentin.

8° On soulève le thermomètre et, par des chocs répétés contre la bague de verre disposée au fond du calorimètre de platine, on brise le vase extérieur, le vase à acide sulfurique et le tube à sélénium; on mélange le tout et on lit le thermomètre.

9° Lorsque le maximum a été obtenu, ce qui nécessite au plus trois minutes, on suit la marche du refroidissement pendant dix minutes; on a alors tous les éléments nécessaires au calcul de la chaleur dégagée.

11. Les résultats que j'ai obtenus ont varié suivant la nature du sélénium introduit dans le tube intérieur; j'ai opéré : 1° sur du sélénium vitreux (densité $= 4,26$); 2° sur du sélénium amorphe précipité de l'acide sélénhydrique par l'acide sélénieux.

1° *Sélénium vitreux*. — Trois expériences faites sur

des poids de sélénium variant de $1^{gr},966$ à $2^{gr},203$ ont donné un dégagement de chaleur qui correspondait par équivalent de sélénium (Se = 39,4) à

$$+2^{Cal},61,\quad +2^{Cal},86,\quad +2^{Cal},91.\qquad \text{Moyenne...}\ +2^{Cal},79$$

2° *Sélénium précipité de l'acide sélenhydrique par l'acide sélénieux.* — Deux expériences faites sur $1^{gr},65$ et $2^{gr},711$ de sélénium m'ont donné pour valeur de la chaleur de transformation en sélénium métallique, par équivalent,

$$+2^{Cal},79,\quad +2^{Cal},56.\qquad \text{Moyenne...}\ +2^{Cal},67$$

Ce nombre diffère peu de celui que l'on obtient dans la transformation du sélénium vitreux; la différence + 0,12 est de l'ordre des erreurs d'expérience.

12. L'opération étant terminée, il fallait s'assurer que la transformation du sélénium était complète; au sortir du calorimètre, l'aspect du sélénium était entièrement modifié. La cassure vitreuse que présentait le sélénium au début de l'expérience avait disparu et l'on pouvait constater un commencement de fusion sur les bords de la cassure: il avait pris l'aspect métallique; les divers fragments étaient soudés les uns aux autres; enfin sa densité, qui était 4,26 au début, était devenue 4,78. J'ai constaté en outre que la densité pas plus que l'aspect du métalloïde n'ont été modifiés après un séjour d'une demi-heure dans une étuve chauffée à 120°.

Le sélénium amorphe était rouge au début de l'expérience; il était devenu noir métallique à la fin, présentait des traces manifestes de fusion; sa densité était 4,79.

Dans les deux séries d'expériences la transformation était complète.

13. J'ai contrôlé ces résultats par une autre méthode que l'on pourrait appeler méthode *chimique*. Le brome, en présence d'un excès d'eau saturée de brome, dissout le

sélénium, quelle que soit la modification sous laquelle il se présente; la réaction s'effectue à la température ordinaire et l'on obtient toujours le même état final. Les dégagements de chaleur observés diffèrent entre eux suivant la variété de sélénium employée.

L'opération s'effectue dans la fiole calorimétrique de M. Berthelot. Je place dans cet appareil le brome et l'eau de brome; j'observe la marche du refroidissement avant et après l'expérience, afin de calculer les corrections suivant la méthode Regnault-Pfaundler. La réaction pour être complète exige quelquefois dix minutes. Le brome ne doit pas être en trop grand excès; il suffit qu'il se trouve en quantité suffisante pour que l'on obtienne comme état final les acides sélénique et bromhydrique dissous en présence d'un léger excès de brome.

J'ai opéré d'abord sur le sélénium métallique, et c'est à ce corps que j'ai comparé les autres variétés de sélénium.

1° *Sélénium métallique.* — Trois expériences ont été faites en projetant dans la fiole calorimétrique (renfermant 600^{cc} d'eau de brome et de brome) des quantités de sélénium métallique variant de $3^{gr},363$ à $4^{gr},6465$; j'ai obtenu par équivalent de sélénium vers 18°

$+21^{Cal},58$, $+21^{Cal},62$, $+21^{Cal},05$. Moyenne... $+21^{Cal},46$

2° *Sélénium précipité des séléniures alcalins par l'action de l'air.* — J'ai déjà montré que ce sélénium était identique au sélénium métallique et différait par conséquent du sélénium précipité de l'acide sélénieux. On peut rapprocher cette différence de celle qui existe entre le soufre précipité de l'acide sulfureux et le soufre précipité des polysulfures d'après M. Berthelot.

J'ai dissous à l'aide du brome et de l'eau de brome $4^{gr},4175$ et $4^{gr},664$ de sélénium amorphe; j'ai obtenu par équivalent vers 18°

$+21^{Cal},60$, $+21^{Cal},70$. Moyenne... $+21^{Cal},65$

3° *Sélénium vitreux*. — Le sélénium qui a servi à ces expériences avait été préparé en versant sur une plaque de porcelaine du sélénium fondu et le refroidissant brusquement à l'aide d'une plaque métallique appliquée au-dessus du liquide; le produit obtenu était en couche d'environ 1^{mm} d'épaisseur; il présentait une cassure semblable à celle du verre, sans trace de cristallisation intérieure; sa densité était de 4,26.

J'ai effectué la dissolution par le brome sur des poids de sélénium variant de $1^{gr},626$ à $3^{gr},605$; le dégagement de chaleur par équivalent était de

$$24^{Cal},00, \quad 24^{Cal},78, \quad 24^{Cal},26. \qquad \text{Moyenne...}\ 24^{Cal},34$$

La différence entre ce nombre et celui que donne le sélénium métallique

$$24^{Cal},34 - 21^{Cal},46 = +2^{Cal},88$$

représente la quantité de chaleur dégagée dans la transformation du sélénium vitreux en sélénium métallique.

Le résultat obtenu par la méthode chimique diffère très peu de celui qu'a donné la première méthode; la différence

$$+2^{Cal},88 - 2^{Cal},79 = 0^{Cal},09$$

étant de l'ordre des erreurs d'expérience, nous adopterons la moyenne de ces deux nombres, soit $+2^{Cal},84$; par conséquent, au point de vue thermique,

Se vitreux = Se métallique + $2^{Cal},84$.
Se amorphe = Se vitreux.
Se précipité des séléniures = Se métallique.

II. — Chaleur de formation de l'acide sélénhydrique.

1. La préparation des séléniures métalliques peut s'effectuer en partant de l'acide sélénhydrique; j'ai cherché à obtenir d'assez grandes quantités de cet acide tout en choisissant un mode de préparation qui permît la production

régulière de ce composé; j'ai eu recours à l'action de l'acide chlorhydrique sur le séléniure de fer, comme l'a indiqué Berzélius.

On obtient ce séléniure par l'action des vapeurs de sélénium sur la tournure ou des fils de fer placés dans des tubes de verre. Je chauffe ces tubes à l'aide des *fourneaux à sections* indiqués par M. Berthelot : leur emploi permet de gagner beaucoup de temps. Je pulvérise le produit obtenu et je le fais fondre avec de la limaille de fer. Le séléniure ainsi préparé s'attaque avec la plus grande régularité sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu d'eau.

J'ai préparé aussi ce produit à l'aide de la méthode indiquée par M. Verneuil, en chauffant légèrement le sélénium pulvérisé avec de la limaille de fer; mais le corps résultant de cette action doit être ultérieurement fondu : sans cela, il est difficile de régulariser l'action de l'acide chlorhydrique à cause de la porosité du composé.

2. Je n'entrerai pas dans les détails de construction de l'appareil qui me servait à obtenir l'acide sélénhydrique; il est établi sur le principe de ceux qui servent à produire d'une manière continue l'hydrogène ou l'acide sulfhydrique. Il présente seulement l'addition d'un flacon laveur renfermant une solution de potasse caustique destinée à absorber les quelques bulles d'acide sélénhydrique qui se dégagent lorsqu'on arrête l'action de l'acide chlorhydrique.

Je considère l'addition de ce laveur comme fort importante, à cause des effets toxiques de l'acide sélénhydrique. Berzelius a longuement insisté sur les dangers que présente le maniement de ce corps : il est loin d'avoir exagéré les accidents qui peuvent résulter de l'emploi de l'acide gazeux; on peut cependant les éviter avec un peu de soin. Il n'en est plus de même de la dissolution aqueuse d'acide sélénhydrique : certains auteurs prétendent qu'elle présente une odeur faible; ce fait est inexact, à tel point

qu'en effectuant certaines mesures dans le calorimètre ouvert contenant des dissolutions sélénhydriques, j'étais obligé d'inhaler des vapeurs de brome pour faire disparaître en partie l'oppression intolérable provenant de la faible quantité de vapeurs sélénhydriques diffusées dans l'atmosphère.

3. Les dosages de l'acide sélénhydrique ou des séléniures constituent des opérations assez simples, que j'ai eu à répéter souvent au cours de ce travail.

Le procédé le plus rapide et en même temps le plus exact consiste à doser le sélénium en le précipitant à l'état de séléniure de plomb à l'aide d'une liqueur titrée d'acétate de ce métal. Lorsque j'ai essayé ce procédé, je me servais, pour reconnaître la fin de la réaction, d'un papier préparé à l'acétate de plomb; plus tard, j'ai constaté que cet indicateur était inutile et qu'il suffisait d'observer la dissolution dans laquelle je versais la liqueur titrée. Au début de l'opération, la liqueur est noire et le précipité ne se rassemble pas par l'agitation; lorsqu'on approche du terme de la réaction, la liqueur devient brune et limpide, le précipité se réunit au fond du ballon, et, avec un peu de patience, on peut nettement reconnaître la fin de l'opération : le liquide brunâtre qui surnage le précipité devient *incolore;* il suffit d'une goutte ou deux de liqueur d'acétate de plomb (équivalente à 10^{gr} de HSe par litre) pour produire ce phénomène tout aussi net que lorsqu'on précipite l'argent à l'état de chlorure d'argent. Le contrôle que j'ai fait de cette méthode à l'aide des pesées m'a montré qu'elle était suffisamment exacte pour être employée.

Voici les résultats de deux essais rapportés à un litre de dissolution :

	Par titrage volumétrique.	Par pesée de PbSe.	Par BaO, SeO².
(*a*) HSe........	$1^{gr},918$	$1^{gr},916$	$1^{gr},920$
(*b*) HSe........	$0^{gr},780$	$0^{gr},7785$	$0^{gr},781$

Le dosage à l'état de séléniate de baryte est surtout à recommander pour le sélénium des séléniures métalliques; il s'effectue en traitant le composé sélénié par un léger excès d'eau de brome et de brome : dans ce cas on n'a pas à craindre la réduction du séléniate de baryte formé; ce dernier, quoique obtenu à froid, se précipite à l'état grenu, se laisse recueillir sur le filtre, laver et sécher avec la plus grande facilité. Le sélénium est ainsi pesé à l'état de combinaison insoluble dont l'équivalent est relativement élevé.

Le dosage par l'acide sulfureux, qui précipite du sélénium amorphe, m'a donné de bons résultats toutes les fois que l'action de ce réducteur a été prolongée (huit à dix heures) et que les lavages ont été faits à froid; ce procédé exige beaucoup de temps, je préfère les deux premiers.

4. J'ai mesuré la chaleur de formation de l'acide sélénhydrique par trois méthodes différentes : 1° par l'action qu'exerce cet acide sur le perchlorure de fer; 2° en décomposant l'acide sélénhydrique par l'eau oxygénée; 3° par l'action de l'acide sélénieux sur l'acide sélénhydrique.

1° *Méthode par le perchlorure de fer.* — L'acide sélénhydrique à l'état gazeux ou à l'état dissous, agissant sur un excès de perchlorure de fer, produit immédiatement un précipité de sélénium, et la liqueur renferme du protochlorure de fer; la réaction s'effectue à la température ordinaire et se prête aisément aux mesures calorimétriques.

Trois expériences ont été faites en traitant de $1^{gr},153$ à $3^{gr},275$ de gaz sélénhydrique par une dissolution de perchlorure de fer renfermée dans une fiole calorimétrique. Le perchlorure de fer était en excès et au titre de $\frac{1}{4}$ d'équivalent par litre. On pesait tout le système avant et après l'expérience; on connaissait ainsi le poids d'acide sélénhydrique absorbé.

J'ai obtenu par équivalent vers 15°

$+20^{Cal},87$, $+21^{Cal},10$, $+21^{Cal},18$. Moyenne... $+21^{Cal},05$

J'ai fait trois expériences en traitant une dissolution d'acide sélénhydrique par une dissolution de perchlorure de fer; en opérant sur des quantités d'acide sélénhydrique dissous variant de $0^{gr},410$ à $0^{gr},511$, j'ai obtenu par équivalent vers 14°

$+16^{Cal},37$, $+16^{Cal},30$, $+16^{Cal},15$. Moyenne....	Cal $+16,27$
Il faut ajouter à ce nombre la chaleur de dissolution de l'acide sélénhydrique dans l'eau...........	$+4,63$
Somme..........	$+20,90$

Ce nombre diffère peu du premier; nous adopterons la moyenne de ces deux séries de déterminations, soit $+20^{Cal},97$.

HSe gaz + Fe^2Cl^3 dissous = Se vitreux + Fe^2Cl^2 dissous + HCl dissous.......................... $+20^{Cal},97$

Nous pouvons déduire de cette donnée la chaleur de formation de l'acide sélénhydrique à partir de ses éléments :

État initial : Fe^2 solide, Cl^3 gaz, H gaz, Se vitreux.
État final : Fe^2Cl^2 dissous, HCl dissous, Se préc. vitreux.

Premier cycle.

	Cal
H gaz + Se vitreux = HSe gaz dégagé.............	x
2Fe sol. + Cl^3 gaz + Aq = Fe^2Cl^3 dissous..........	$+127,70$
HSe gaz + Fe^2Cl^3 dissous = $FeCl^2$ diss. + HCl dissous + Se vitreux..........................	$+20,97$
Somme............	$x+148,67$

Deuxième cycle.

	Cal
Fe^2 sol. + Cl^2 gaz + Aq = Fe^2Cl^2 dissous............	$+100,00$
H gaz + Cl gaz + Aq = HCl dissous................	$+39,30$
Somme...........	$+139,30$

d'où

$$x = 139^{Cal},30 - 148^{Cal},67 = -9^{Cal},37,$$
$$\text{H gaz} + \text{Se vitreux} = \text{H Se gaz} - 9^{Cal},37.$$

2° *Méthode de détermination par l'eau oxygénée.* — L'eau oxygénée décompose immédiatement l'acide sélénhydrique; il se forme de l'eau et du sélénium, ce dernier corps à l'état amorphe, variété vitreuse, transformable vers 97° en sélénium métallique, comme je l'ai vérifié. Il est à remarquer que, sous l'influence de l'oxygène humide, la décomposition de l'acide sélénhydrique donne naissance à du sélénium *métallique*.

Trois expériences ont été faites à l'aide de l'eau oxygénée en opérant sur des poids d'acide sélénhydrique gazeux variant de $0^{gr},912$ à $1^{gr},736$; l'eau oxygénée était diluée (environ $\frac{1}{15}$ d'équivalent de HO^2 par litre); j'ai obtenu à la température de 15°

$+61^{Cal},12$, $+61^{Cal},51$, $+61^{Cal},23$. Moyenne... $+61^{Cal},29$

La chaleur de formation de l'acide sélénhydrique à partir des ses éléments s'obtiendra à l'aide des deux cycles suivants :

État initial : H^2 gaz, O^2 gaz, Se vitreux
État final : H^2O^2 liquide, Se vitreux.

Premier cycle.

	Cal
H gaz + Se vitreux = H Se gaz	x
H gaz + O^2 gaz + Aq = HO^2 dissous	+17,00
HO^2 dissous + H Se gaz = H^2O^2 liquide + Se vitreux...	+61,29
Somme..........	x + 78,29

Deuxième cycle

H^2 gaz + O^2 gaz = H^2O^2 liquide	+69,0

d'où

$$x = 69^{Cal},00 - 78^{Cal},29 = -9^{Cal},29$$

et, par suite,

$$\text{H gaz} + \text{Se vitreux} = \text{H Se gaz} - 9^{Cal},29.$$

3° *Méthode par l'acide sélénieux et l'acide sélénhydrique.* — L'action de l'acide sélénhydrique sur la dissolution d'acide sélénieux peut être représentée à l'aide de l'égalité suivante :

$$2HSe + SeO^2 = H^2O^2 + 3Se.$$

On obtient, aussi bien avec l'acide sélénhydrique gazeux qu'avec l'acide dissous, des flocons rouges de sélénium amorphe transformables vers 100° en sélénium métallique; par suite, dans les conditions de l'expérience, le sélénium se précipite sous la modification *vitreuse*. La réaction se prête fort bien aux déterminations calorimétriques.

J'ai effectué les mesures en faisant passer un courant d'acide sélénhydrique gazeux dans une dissolution d'acide sélénieux ($1^{éq} = 10^{lit}$) contenue dans la fiole calorimétrique de M. Berthelot. Trois expériences faites vers 15°, sur des poids de sélénium variant de $1^{gr},153$ à $3^{gr},275$, ont donné par équivalent d'acide sélénhydrique

$+30^{Cal},37$, $+30^{Cal},00$, $+29^{Cal},90$. Moyenne... $+30^{Cal},09$

soit

$$60^{Cal},18 \quad \text{pour} \quad H^2Se^2 = 80^{gr},8,$$

A l'aide de ce résultat, il sera facile de calculer la chaleur de formation de l'acide sélénhydrique à partir de ses éléments.

État initial : H^2 gaz, Se^3 vitreux, O^2 gaz
État final : H^2O^2 liquide, Se^3 vitreux.

Premier cycle.

	Cal
H^2 gaz + Se^2 vitreux = H^2Se^2 gaz..................	x
Se vitreux + O^2 gaz + Aq = SeO^2 dissous............	+ 28,16
2HSe gaz + SeO^2 diss. = H^2O^2 liquide + 3Se vitreux.	+ 60,18
Somme...............	x + 88,34

Deuxième cycle.

H^2 gaz + O^2 gaz = H^2O^2 liquide.................. $+ 69^{Cal},00$

d'où

$$x = 69^{Cal} - 88^{Cal},34 = -19,34$$

et, par suite,

H gaz + Se vitreux = H Se gaz — 9,67.

4° En résumé, les trois méthodes décrites plus haut nous donnent les trois valeurs suivantes :

H gaz + Se vitreux = H Se gaz....	— 9,37
H gaz + Se vitreux = H Se gaz....	— 9,29
H gaz + Se vitreux = H Se gaz....	— 9,67

Nous adopterons la moyenne de ces trois séries de déterminations.

La chaleur de formation de l'acide sélénhydrique gazeux, à partir du gaz hydrogène et du sélénium amorphe (variété vitreuse), sera

H gaz + Se (amorphe) vitreux = H Se gaz.... $-9^{Cal},44$

Nous avons déterminé la chaleur de transformation du sélénium vitreux en sélénium métallique ; nous avons vu que

Se vitreux = Se métallique................. $+ 2^{Cal},835$

par suite,

H gaz + Se métallique = H Se gaz......... $-12^{Cal},275$

5. *Chaleur de dissolution de l'acide sélénhydrique.* — J'ai mesuré la chaleur de dissolution de l'acide sélénhydrique gazeux en comparant la quantité de chaleur que dégage ce gaz se combinant avec la potasse dissoute à

celle que dégage la dissolution d'acide sélénhydrique par sa combinaison avec la potasse dissoute.

Dans l'étude des séléniures alcalins je montrerai que la réaction

	Cal
KO, HO dissoute + H Se gaz = K Se dissous + HO liquide dégage	+ 8,46

et que la réaction

KO, HO dissoute + H Se dissous = K Se dissous + HO liquide dégage	+ 3,76
La différence entre ces deux nombres	+ 4,70

mesure la chaleur de dissolution de l'acide sélénhydrique dans l'eau.

Nous verrons de même que

	Cal
Na O, HO dissoute + H Se gaz = Na Se dissous + HO liquide dégage	+ 8,36

et que la réaction

Na O, HO dissoute + H Se dissous = Na Se dissous + HO liquide dégage	+ 3,80
La différence	+ 4,56

fournit une seconde valeur de la chaleur de dissolution de l'acide sélénhydrique; ces deux nombres diffèrent peu l'un de l'autre; j'ai adopté la moyenne, soit + 4,63. Par conséquent

H Se gaz + Aq = H Se dissous.......................... + 4^{Cal},63

CHAPITRE II.

SÉLÉNIURES ALCALINS.

Historique. — Berzélius [1] a montré qu'à une température peu élevée le potassium et le sélénium se combi-

[1] *Traité de Chimie*, t. II, p. 247.

nent avec explosion pour donner un séléniure alcalin; cependant il n'a pu obtenir ce corps à l'état de pureté et il lui a été impossible de préparer ainsi ce séléniure à l'état cristallisé. La fusion d'un hydrate ou d'un carbonate alcalin avec du sélénium lui a donné une masse rougeâtre entièrement soluble dans l'eau : cette dissolution précipitait du sélénium sous l'influence de l'air. Wöhler et Dean ([1]) ont préparé le séléniure de potassium en décomposant par le charbon le sélénite ou le séléniate de potasse : le produit obtenu par cette méthode est bien loin d'être pur. Jackson ([2]) a repris cette méthode et a appliqué ce dernier procédé à la production du séléniure de sodium. Uelsmann ([3]) le premier a obtenu un séléniure de sodium cristallisé par l'action de l'acide sélénhydrique sur une dissolution concentrée de soude : il sature complètement la dissolution et évapore dans un courant d'hydrogène : il obtient ainsi des cristaux rouges d'un corps qu'il dit être le monoséléniure de sodium; cependant, il ne fait pas connaître la composition exacte de ce composé.

Bineau ([4]) a préparé un sélénhydrate d'ammoniaque par l'action de l'acide sélénhydrique gazeux sur le gaz ammoniac. Il résulte de cet exposé que l'existence des monoséléniures alcalins n'était pas nettement établie : on connaissait seulement la composition d'un sélénhydrate d'ammoniaque.

I. — Séléniures d'ammonium.

1. L'acide sélénhydrique gazeux agissant sur une dissolution concentrée d'ammoniaque donne un liquide qui rougit avec une extrême rapidité au contact de l'air. Quelle

---

([1]) *Ann. Pharm.*, t. XCVII, p. 5.
([2]) *Deut. Ges. Berl.*, t. VII, p. 1277.
([3]) *Ann. Pharm.*, t. CXVI, p. 127.
([4]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVII, p. 230.

que soit la concentration du liquide, on n'obtient pas par ce moyen des cristaux de séléniure ; le contraire a lieu avec les autres dissolutions alcalines. J'ai refroidi jusqu'à —12° la dissolution obtenue et l'ai traitée par un courant de gaz ammoniac : je n'ai pu obtenir de composé solide. Il suit de là que, s'il existe un corps de formule $AzH^4Se + Aq$, les conditions de sa production sont différentes de celles qui donnent naissance aux séléniures des métaux alcalins.

2. J'ai mesuré le dégagement de chaleur produit par l'action de l'acide sélénhydrique gazeux sur la dissolution d'ammoniaque ($1^{éq} = 4^{lit}$). Trois expériences faites avec cette dissolution et des quantités d'acide sélénhydrique variant de $1^{gr},422$ à $3^{gr},746$ ont donné par équivalent d'ammoniaque, vers 14°,

$+ 8^{Cal},21$, $+ 7^{Cal},80$, $+ 7^{Cal},95$. Moyenne... $+ 7^{Cal},98$

J'ai exécuté la même expérience en faisant réagir l'acide sélénhydrique dissous ($1^{gr},35$ par litre) sur une dissolution d'ammoniaque équivalente ; j'ai obtenu vers 14°, par deux expériences faites sur $1^{gr},08$ et $0^{gr},81$ d'acide sélénhydrique,

$+ 3^{Cal},15$, $+ 3^{Cal},45$. Moyenne..................	Cal $+ 3,30$
En ajoutant à ce nombre celui qui mesure la chaleur de dissolution de l'acide sélénhydrique dans l'eau.......	$+ 4,63$
on obtient..	$+ 7,93$

nombre qui se confond sensiblement avec celui que donne la première série de déterminations ; nous adopterons la moyenne, soit $+ 7^{Cal},95$.

Un second équivalent d'acide sélénhydrique donne à peu près le même dégagement de chaleur ; j'ai obtenu en effet, dans des conditions identiques à celles des expériences précédentes,

$+ 3^{Cal},29$, $+ 3^{Cal},71$. Moyenne.... $+ 3^{Cal},50$

Il suit de là que l'acide sélénhydrique se comporte exactement comme l'acide sulfhydrique et que les monoséléniures n'existent pas en dissolution très étendue : une telle dissolution renferme du sélénhydrate de séléniure et de l'alcali.

3. *Sélénhydrate d'ammoniaque.* — Bineau obtenait ce corps en mélangeant dans une cloche placée sur la cuve à mercure l'acide sélénhydrique sec avec le gaz ammoniac sec. Il obtenait ainsi des cristaux incolores ou blanchâtres.

Ce procédé ne donne que de très petites quantités d'un produit difficile à isoler. J'ai pu l'obtenir en quantités assez notables à l'aide du dispositif suivant. Je fais arriver dans une large ampoule de verre un courant de gaz ammoniac et un excès d'acide sélénhydrique gazeux; les deux gaz sont soigneusement desséchés : il se produit immédiatement des cristaux d'un blanc de neige, qui ne tardent pas à tapisser les parois de l'ampoule; quand on a préparé une quantité suffisante de ce corps, on arrête le courant de gaz ammoniac, puis celui d'acide sélénhydrique, et on le remplace par un courant d'azote sec; on ferme alors à la lampe les deux extrémités de l'ampoule. Il est fort difficile d'éviter que les cristaux ne se colorent pendant cette dernière opération.

4. Le sélénhydrate d'ammonium est volatil à la température ordinaire; il possède une odeur âcre et nauséabonde. Le contact de l'air le décompose immédiatement et il se précipite du sélénium à l'état métallique; il est soluble dans l'eau en toutes proportions.

5. J'ai fait l'analyse de ce composé en opérant sur $2^{gr},0915$ préalablement dissous dans l'eau. L'ammoniaque a été dosée en faisant bouillir la dissolution avec de la potasse et recueillant le liquide distillé dans une liqueur chlorhydrique titrée. Le sélénium a été dosé à l'état de séléniate de baryte en traitant ce sélénhydrate par l'eau

de brome, le brome et le chlorure de baryum. J'ai obtenu les résultats suivants :

		Trouvé.	Calculé.
AzH^3....	17,00	16,99	17,38
$2(HSe)$..	80,80	82,40	82,62
AzH^5Se^2	97,80	99,39	100,00

La composition de ce corps est donc semblable à celle du sulfhydrate d'ammoniaque.

6. *Chaleur de dissolution.* — J'ai déterminé la chaleur de dissolution de ce sélénhydrate par trois mesures effectuées dans le calorimètre. Les quantités de sel ont varié de $1^{gr},190$ à $2^{gr},0915$ pour 400^{cc} d'eau. J'ai obtenu, vers 18°,

$-4^{Cal},90$, $-4^{Cal},79$, $-5^{Cal},29$. Moyenne... $4^{Cal},99$

7. On peut, à l'aide de cette donnée et des précédentes, calculer la *chaleur de formation du sélénhydrate d'ammoniaque à partir des éléments.*

État initial : Az gaz, H^5 gaz, Se^2 métallique, Aq.
État final : AzH^5Se^2 dissous.

Premier cycle.

Az gaz + H^5 gaz + Se^2 métallique = AzH^5Se^2 solide.	x
AzH^5Se^2 solide + Aq = AzH^5Se^2 dissous.........	$-4^{Cal},99$
Somme...........	$x-4^{Cal},99$

Deuxième cycle.

	Cal
Az gaz + H^3 + Aq = AzH^3 diss......................	+ 21,00
2(H gaz + Se métall.) + Aq = H Se diss.............	− 15,30
AzH^3 diss. + 2 H Se diss. = AzH^5 Se diss.............	+ 6,82
Somme...............	+ 12,52

d'où

$$x-4^{Cal},99=12^{Cal},52;$$
$$x=+17^{Cal},51,$$

et, par suite,

Az gaz + H^5 gaz + Se^2 métallique = AzH^5Se^2 solide. $+17^{Cal},51$.

8. *Chaleur de formation du sélénhydrate d'ammoniaque à partir de l'acide sélénhydrique gazeux et du gaz ammoniac.* — La chaleur de formation de l'ammoniaque gazeuse est égale à $12^{Cal},2$; celle de l'acide sélénhydrique $-12^{Cal},28$; désignons par x la chaleur de combinaison de l'ammoniaque gazeuse avec $2^{éq}$ de gaz sélénhydrique,

$$x + 12^{Cal},2 - (12^{Cal},28) \times 2 = 17^{Cal},51,$$

$$x - 12,36 = +17^{Cal},51$$

et, par suite,

$$AzH^3 \text{ gaz} + H^2Se^2 \text{ gaz} = AzH^5Se^2 \text{ solide} \ldots\ldots +29^{Cal},87.$$

II. — Séléniures de lithium.

I. *Séléniure de lithium anhydre.* — 1. Il n'existe pas de données relatives aux séléniures de lithium. J'ai tenté de préparer ce corps : 1° en déshydratant dans un courant d'hydrogène à chaud le séléniure de lithium cristallisé; 2° en traitant le séléniate de lithium par le charbon : cette opération est difficile à conduire à cause de la vivacité de la réaction; 3° en faisant agir à chaud l'acide sélénhydrique sur le carbonate de lithine. Aucun de ces procédés ne m'a donné le séléniure de lithium à l'état de pureté complète; il est, en effet, impossible d'éviter l'action du séléniure fondu sur le verre ou la porcelaine du récipient dans lequel on opère : il se produit des silicates ou des aluminates et par suite il se forme une certaine quantité de polyséléniures. Dans les circonstances les moins défavorables (déshydratation du séléniure cristallisé), j'ai obtenu un produit renfermant 92 pour 100 de séléniure de lithium anhydre. C'est donc seulement sous toutes réserves que je ferai connaître les résultats thermiques relatifs à ce composé.

2. Le séléniure de lithium ainsi obtenu se présente sous la forme d'une masse d'un brun rougeâtre; il est fort

déliquescent et se décompose avec une extrême facilité au contact de l'air; la solution que donne ce composé n'est pas absolument limpide, elle est colorée en rouge.

3. J'ai mesuré la chaleur qui se dégage lorsqu'on dissout ce corps dans l'eau. Je me suis servi pour effectuer la dissolution d'eau chargée d'azote; un courant de ce gaz circulait dans l'appareil pendant la durée de l'expérience. Le séléniure se dissolvait lentement dans l'eau; cette dissolution aurait été impossible à effectuer sans l'emploi de l'écraseur en platine. La marche du thermomètre observée avant et après l'opération a servi au calcul des corrections, d'après la méthode de Regnault et Pfaundler.

La quantité de séléniure mise en œuvre dans trois expériences a varié de $1^{gr},341$ à $3^{gr},886$. J'ai obtenu vers $20°$, par équivalent supposé pur ($LiSe = 46,4$),

$$+4^{Cal},90, \quad +5^{Cal},46, \quad +5^{Cal},30. \qquad \text{Moyenne}\ldots +5^{Cal},33$$

II. *Séléniure de lithium cristallisé.* — 1. La préparation de ce corps s'effectue à l'aide de l'acide sélénhydrique gazeux et de la lithine caustique en solution concentrée; pour obtenir un produit pur, il est indispensable d'opérer à l'abri de l'oxygène. La dissolution concentrée de lithine caustique est placée dans un flacon muni d'un large tube par lequel on peut faire arriver le gaz. On commence par diriger dans l'appareil un courant d'azote, de façon à le purger complètement de tout l'oxygène qu'il peut contenir. Cette opération est des plus simples si l'on emploie l'appareil à production continue d'azote à froid, imaginé par M. Berthelot : on obtient avec l'aide de ce dispositif, et cela en quelques minutes, l'azote pur nécessaire au travail d'une journée.

On remplace le courant d'azote par un courant d'acide sélénhydrique provenant d'un appareil qui fonctionne depuis quelques minutes, de façon que le gaz ne renferme pas la moindre trace d'air. Dans ces conditions,

l'acide sélénhydrique se dissout sans colorer la liqueur; celle-ci ne tarde pas à se remplir de petits cristaux incolores, très brillants, qui atteignent parfois jusqu'à $0^m,005$ de long : ce sont des prismes qui paraissent appartenir au système du prisme orthorhombique; ils s'altèrent instantanément au contact de l'air, laissent déposer du sélénium et tombent en déliquescence.

2. Il résulte du mode opératoire suivi dans cette préparation que le séléniure de lithium donne des dissolutions incolores si l'opération est faite à l'abri de l'oxygène; il suffit d'exposer au contact de l'air, pendant quelques secondes, une telle dissolution pour qu'elle passe très rapidement au jaune orangé, puis au brun rougeâtre; au bout de peu de temps, elle dépose du sélénium.

Les cristaux que l'on obtient par ce procédé doivent être débarrassés de la liqueur mère qui les imprègne, lavés et séchés; cette opération, assez délicate à exécuter, doit être faite entièrement à l'abri de l'air. J'opère de la façon suivante : je recueille les cristaux et la liqueur mère dans un tube à boule (tube droit à chlorure de calcium) dont l'extrémité la plus étroite est incomplètement fermée par un tampon de verre filé. La dissolution qui est au-dessus des cristaux prend une coloration rougeâtre pendant ce transvasement, mais le produit ne s'altère pas. Le tube contenant les cristaux est placé verticalement et mis en communication d'une part avec une trompe à eau, d'autre part avec un appareil donnant un courant d'azote pur et sec sous pression d'environ 2^m d'eau; on peut ainsi débarrasser les cristaux de l'eau mère. Pour les laver à l'abri de l'air, on fait arriver par une tubulure latérale, située sur le tube, une petite quantité d'eau saturée d'azote. L'opération s'effectue ainsi très rapidement, sans introduction d'oxygène; aussitôt que le liquide qui s'écoule est incolore, le lavage est terminé; il n'y a plus qu'à faire circuler le courant d'azote jusqu'à

ce que les cristaux soient secs, ce que l'on reconnaît à l'absence d'humidité sur les parois du tube.

3. Cette méthode de dessiccation est la seule qui soit applicable lorsque les cristaux sont un peu volumineux. Si le séléniure est à l'état de petits cristaux, on peut employer avec succès le procédé si rapide de dessiccation imaginé par M. Recoura pour les chlorures de chrome [1] : ce procédé consiste à comprimer dans un tube, sous du kaolin qui absorbe l'eau de lavage, les cristaux à dessécher; on ferme ensuite le tube à la lampe.

4. Le séléniure de lithium cristallisé est très soluble dans l'eau; si ce liquide est bien saturé d'azote, la dissolution est incolore; exposée à l'air, elle ne tarde pas à rougir, puis à déposer du sélénium. Ce corps ne s'effleurit pas à la température ordinaire dans le vide sec.

L'analyse a été faite sur 3^{gr}, 202 de ce corps; j'ai obtenu :

		Trouvé.	Calculé.
Li.........	7,0	5,31	5,50
Se.........	39,4	30,72	30,90
9HO......	81,0	63,97 (par diff.)	63,60
LiSe,9HO.	127,4	100,00	100,00

L'eau a été dosée par différence, le lithium à l'état de chlorure et le sélénium à l'état de séléniate de baryte.

5. *Étude thermique.* — 1° *Chaleur de dissolution du séléniure de lithium cristallisé.* — J'ai fait dissoudre dans 400^{cc} d'eau chargée d'azote 0^{gr},881 et 3^{gr},202 de séléniure cristallisé; j'ai obtenu par équivalent

$$-5^{Cal},92, \quad -6^{Cal},28. \qquad \text{Moyenne...} \ -6^{Cal},10$$

Action de l'acide sélénhydrique gazeux sur la lithine dissoute. — 2° J'ai fait agir sur une dissolution aqueuse de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. IX.

lithine, placée dans une fiole calorimétrique, des quantités d'acide sélénhydrique variant de $1^{gr},09$ à $3^{gr},253$. J'ai obtenu dans quatre expériences faites vers 15°

$$+8^{Cal},37, \quad +8^{Cal},17, \quad +8^{Cal},64, \quad +8^{Cal},21.$$

Moyenne... $+8^{Cal},44$

ainsi donc

LiO dissoute + HSe gaz = LiSe diss. + HO liquide.... $+8^{Cal},44$

3° *Chaleur de formation du séléniure de lithium à partir des éléments.* — On peut, à l'aide des données précédentes, calculer la chaleur de formation du séléniure de lithium à partir des éléments.

État initial : Li sol., Se métallique, H gaz, O gaz.
État final : Li Se dissous, HO liquide.

Premier cycle.

	Cal
Li métal + Se métallique = LiSe solide............	x
H gaz + O gaz = HO liquide........................	+34,50
LiSe sol. + Aq = LiSe dissous.....................	+ 5,33
Somme..............	x +39,83

Deuxième cycle.

	Cal
Li solide + O gaz + Aq = LiO dissoute.............	+83,30
H gaz + Se métallique = HSe gaz...................	−12,28
HSe gazeux + LiO diss. = LiSe diss. + HO liquide.	+ 8,44
Somme............	+79,46

d'où

$$x = 79^{Cal},46 - 39^{Cal},83 = 39^{Cal},63;$$

par conséquent

Li sol. + Se métallique = LiSe sol..... $+39^{Cal},63$

III. — Séléniures de sodium.

1. *Historique.* — Les monoséléniures de sodium purs, à l'état cristallisé, n'ont pas été décrits. Uelsman ([1]) a signalé un composé *rouge,* cristallisé, très déliquescent; il l'obtenait en évaporant, dans un courant d'hydrogène, une dissolution de soude saturée d'acide sélénhydrique. Le produit qu'il a ainsi préparé est certainement mélangé de sélénium provenant d'un commencement de décomposition du séléniure; d'ailleurs il n'a pas fait connaître son analyse complète.

2. *Séléniure anhydre.* — J'ai préparé ce corps en chauffant lentement, dans un courant d'azote, le séléniure cristallisé renfermant $4^{éq},5$ d'eau; l'opération doit être faite lentement, et la température ne doit pas dépasser 400°. On obtient ainsi une substance qui, à l'état de fusion, est brun rougeâtre; en se refroidissant, elle devient jaune, puis blanche; elle est extrêmement dure, à cassure cristalline; exposée à l'air, elle rougit rapidement et tombe en déliquescence.

Ce séléniure de sodium renferme toujours des silicates et des aluminates provenant de l'attaque du verre ou des nacelles de porcelaine qui ont servi aux opérations. L'analyse m'a donné

		Trouvé.	Calculé.
Na	23,0	35,4	36,80
Se	39,4	60,2	63,20
NaSe	62,4	95,6	100,00

3. *Séléniure de sodium cristallisé,* NaSe, 16HO. — En faisant passer un courant d'acide sélénhydrique dans une dissolution de soude moyennement concentrée (1 partie de soude pour 4 parties d'eau), j'ai obtenu une sélé-

([1]) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXII, p. 127.

niure de sodium cristallisé. Si les appareils sont complètement purgés d'oxygène, ce qu'on obtient facilement à l'aide d'un courant d'azote, la liqueur reste incolore et ne tarde pas à se remplir de longs prismes qui atteignent jusqu'à $0^m,003$ de longueur.

Ces cristaux sont immédiatement altérables sous l'influence de l'air; ils fondent dans leur eau de cristallisation à la température de 40° et donnent un liquide incolore. Leur décomposition par l'air fournit du carbonate de soude, du sélénium réduit et une très faible quantité de sélénite de soude; c'est là, d'ailleurs, le mode général de décomposition des séléniures alcalins.

Ce séléniure présente la composition suivante :

		Trouvé.	Calculé.
Na..........	23,0	10,80	11,15
Se...........	39,4	19,21	19,09
16HO.......	144,0	69,99 (par diff.)	69,76
NaSe, 16HO.	206,4	100,00	100,00

4. *Séléniure de sodium cristallisé,* NaSe, 9HO. — Une dissolution de soude renfermant 3 parties de soude pour 1 partie d'eau donne, sous l'influence d'un courant d'acide sélénhydrique agissant à froid, des prismes courts, incolores, qui présentent les propriétés générales des cristaux de séléniure à $16^{éq}$ d'eau; ils en diffèrent cependant par leur composition; l'analyse a donné

		Trouvé.	Calculé.
Na.........	23,0	16,18	16,03
Se.........	39,4	27,17	27,53
9HO.......	81,0	56,63 (par diff.)	56,45
NaSe, 9HO.	143,4	100,00	100,00

L'eau a été dosée par différence, le sodium à l'état de chlorure de sodium, le sélénium à l'état de séléniure de plomb.

5. *Séléniure de sodium*, NaSe, 4,5HO. — Une dissolution concentrée de l'un des sels précédents, traitée par un excès de soude caustique solide, laisse déposer, par refroidissement de la liqueur, de fines aiguilles blanches que l'on peut sécher soit dans un courant d'azote, soit par compression sous une couche de kaolin en tube fermé. Ces aiguilles sont encore plus oxydables que les autres cristaux; en quelques secondes d'exposition à l'air, elles donnent une masse feutrée, rougeâtre, qui ne tarde pas à tomber en déliquescence : ces cristaux ne s'altèrent pas dans le vide sec à la température ordinaire.

J'ai obtenu par l'analyse

		Trouvé.	Calculé.
Na.........	23,0	23,19	22,33
Se.........	39,4	37,89	38,35
4,5HO.....	40,5	38,92 (par diff.)	39,32
NaSe4,5HO	102,9	100,00	100,00

6. *Étude thermique : 1° Chaleur de formation du séléniure de sodium dissous à partir de la soude dissoute et de l'acide sélénhydrique dissous.* — Cette série de déterminations a été faite dans le calorimètre ouvert; les manipulations sont assez pénibles; car, en employant des solutions d'acide sélénhydrique renfermant de $\frac{1}{30}$ à $\frac{1}{40}$ d'équivalent d'acide par litre d'eau, l'odeur qui se dégage est extrêmement forte et rend la lecture des thermomètres assez difficile; la présence d'une petite quantité de brome dans l'atmosphère atténue cet inconvénient.

Cinq expériences faites à la température moyenne de 13° ont donné par équivalent

$$+3^{Cal},42,\quad +3^{Cal},81,\quad +3^{Cal},38,\quad +3^{Cal},93,\quad +3^{Cal},96.$$

$$\text{Moyenne}\ldots\ +3^{Cal},80$$

Un second équivalent d'acide sélénhydrique donne un dégagement de chaleur sensiblement identique au précé-

dent. J'ai obtenu en effet, avec des liqueurs de même dilution que celles employées dans les expériences précédentes ($\frac{1}{30}$ et $\frac{1}{40}$ d'équivalent de HSe par litre et liqueur de soude au même titre), vers 14°, par équivalent

$$+3^{Cal},41, \quad +3^{Cal},71. \qquad \text{Moyenne}\ldots \ +3^{Cal},56.$$

On voit donc que les deux réactions

$$\text{NaO étendu} + H^2Se^2 = \text{NaHSe}^2 \text{ étendu} + HO,$$
$$2\text{NaO étendu} + H^2Se^2 = 2\text{NaSe} \quad \text{étendu} + H^2O^2$$

donnent le même dégagement de chaleur. Par conséquent le séléniure neutre de sodium n'existe pas en liqueur étendue. J'ai déjà démontré ce fait pour le séléniure d'ammonium, nous le constaterons encore pour le séléniure de potassium; donc, *par l'action de l'acide sélénhydrique sur les dissolutions étendues de potasse, soude, ammoniaque, on obtient des phénomènes de tous points comparables à ceux que donne dans ces circonstances l'acide sulfhydrique.*

2° *Chaleur de formation du séléniure de sodium à partir de l'acide sélénhydrique gazeux et de la soude dissoute.* — J'ai fait agir sur 600^{cc} de dissolution de soude ($1^{éq} = 4^{lit}$) renfermés dans la fiole calorimétrique $3^{gr},764$ et $2^{gr},250$ d'acide sélénhydrique gazeux; j'ai obtenu par équivalent, vers 13°,

$$+8^{Cal},50, \quad +8^{Cal},23. \qquad \text{Moyenne}\ldots \ +8^{Cal},36.$$

par suite

$$\text{NaO diss.} + \text{HSe gaz} = \text{NaSe diss.} + \text{HO liq.} + 8^{Cal},36.$$

3° *Chaleur de dissolution des séléniures de sodium :* (α) *Séléniure de sodium anhydre.* — J'ai effectué la dissolution des séléniures dans l'eau saturée d'azote : elle se fait rapidement avec les séléniures cristallisés. Il n'en est

pas de même avec le séléniure de sodium anhydre : l'opération est longue avec ce composé, pendant sa durée un courant d'azote circule dans le calorimètre : on observe avant et après l'expérience la marche du refroidissement.

J'ai opéré sur $1^{gr},341$ et $4^{gr},395$ de séléniure de sodium et 500^{cc} d'eau ; j'ai obtenu vers 14°, par équivalent *supposé pur*,

$$8^{Cal},86, \quad +9^{Cal},76. \quad \text{Moyenne}\ldots \quad +9^{Cal},31$$

par suite

$$\text{NaSe anhydre} + \text{Aq} = \text{NaSe diss.} + 9^{Cal},31.$$

(β) *Séléniure de sodium,* NaSe, 16HO. — Le séléniure de sodium qu'il s'agit de dissoudre est renfermé dans une ampoule scellée à la lampe : on l'écrase dans le calorimètre. J'ai dissous $3^{gr},21$ et $7^{gr},77$ de séléniure dans 500^{cc} d'eau ; j'ai obtenu à la température moyenne de 14°

$$-11^{Cal},05, \quad -10^{Cal},95. \quad \text{Moyenne}\ldots \quad -11^{Cal},00$$
$$(\text{NaSe} + 16\text{HO}) \text{ solide} + \text{Aq} = \text{NaSe diss.} - 11^{Cal},00.$$

(γ) *Séléniure de sodium,* NaSe, 9HO. — Les expériences ont été faites sur $5^{gr},2$ et $9^{gr},784$ de séléniure dissous dans 500^{cc} d'eau vers 12°. J'ai obtenu par équivalent

$$-5^{Cal},19, \quad -5^{Cal},40. \quad \text{Moyenne}\ldots \quad -5^{Cal},295$$
$$(\text{NaSe}, 9\text{HO}) \text{ solide} + \text{Aq} = \text{NaSe diss.} - 5^{Cal},295.$$

(δ) *Séléniure de sodium,* NaSe, 4,5 HO. — Le poids de ce séléniure dissous dans 500^{cc} d'eau vers 13° a été $1^{gr},793$ dans une expérience, $3^{gr},70$ dans une seconde ; j'ai obtenu par équivalent

$$-4^{Cal},04, \quad -3^{Cal},84. \quad \text{Moyenne}\ldots \quad -3^{Cal},94$$

4° *Chaleur de formation du séléniure de sodium à par-*

tir des éléments. — On peut calculer cette chaleur de formation à l'aide des deux cycles suivants :

État initial : Na sol., Se métallique, H gaz, O gaz.
État final : Na Se diss., HO liquide.

Premier cycle.

	Cal
Na sol. + Se métallique = Na Se solide.........	x
H gaz + O gaz = HO liquide..................	+ 34,50
Na Se solide + Aq = Na Se dissous	+ 9,31
Somme................	x + 43,81

Deuxième cycle.

	Cal
Na sol. + O gaz + Aq = Na O dissoute.............	+ 77,60
H gaz + Se métallique = H Se gaz...............	— 12,28
H Se gaz + Na O diss. = Na Se diss. + HO liquide.	+ 8,36
Somme.................	+ 73,68

d'où

$$x = 73^{\text{Cal}},68 - 43^{\text{Cal}},81 = +29^{\text{Cal}},87,$$

par suite

Na sol. + Se métallique = Na Se sol. + $29^{\text{Cal}},87$

et

Na sol. + Se métallique + Aq = Na Se diss. + $39^{\text{Cal}},18$.

IV. — Séléniures de potassium.

1. On n'a pas signalé de séléniure de potassium cristallisé. Quant au séléniure de potassium anhydre, bien que son existence ait été indiquée par Berzélius, Wöhler et Dean, il n'a fait l'objet d'aucune analyse connue.

Les mêmes procédés que j'ai employés pour la préparation des séléniures de sodium m'ont permis d'obtenir ceux de potassium.

2. *Séléniure de potassium anhydre,* K Se. — La préparation de ce corps présente plus de difficultés que celle du

composé correspondant du sodium. J'ai tenté de l'obtenir par la décomposition du séléniate de potasse par le charbon. Le produit obtenu renferme toujours un excès de sélénium et une petite quantité de sélénite de potasse. Le procédé auquel je me suis arrêté consiste à déshydrater le séléniure cristallisé, KSe, 9HO. L'opération s'effectue dans un petit ballon de verre dans lequel circule un courant d'hydrogène; on chauffe avec précaution, mais on ne peut éviter la production de silicates alcalins; le composé obtenu en renferme des quantités assez notables. Dans les conditions les plus favorables, il possédait la composition suivante :

		Trouvé.	Calculé.
K	39,0	42,40	49,97
Se	39,4	51,38	50,03
KSe	78,4	93,78	100,00

Il ne m'a pas été possible de préparer un produit plus pur.

3. Le séléniure de potassium présente à chaud une couleur d'un brun noir; par refroidissement la teinte passe par le jaune rougeâtre, pour arriver à une couleur d'un blanc rosé. La masse obtenue est extrêmement dure : elle s'altère rapidement au contact de l'air, tombe en déliquescence et donne, comme produits de sa décomposition, du carbonate de potasse, du sélénium et une très petite quantité de sélénite de potasse.

4. *Séléniure de potassium cristallisé,* KSe, 19HO. — J'ai obtenu ce séléniure en faisant agir l'acide sélénhydrique gazeux sur une dissolution renfermant 1 partie de potasse pour 5 parties d'eau. En opérant à l'abri de l'air, la dissolution reste incolore et laisse déposer de longs cristaux qui contiennent :

		Trouvé.		Calculé.
K.............	39,0	15,57		15,64
Se............	39,4	16,06		15,80
19HO.........	171,0	68,37	(par différence)	68,56
KSe, 19HO....	249,4	100,00		100,00

Ces cristaux sont fort solubles dans l'eau.

5. *Séléniure de potassium,* KSe, 14HO.—En effectuant la préparation que je viens d'indiquer, on peut obtenir, si la dissolution de potasse est plus concentrée (1 partie de potasse pour 3 parties d'eau), un autre séléniure, formé de longues aiguilles flexibles. Dans ce cas, le tube abducteur doit être fort large pour éviter son obstruction par les cristaux; on peut les recueillir dans un tube, les laver et faire absorber l'excès d'eau par du kaolin, ou bien les dessécher à la trompe dans un courant d'azote sec. Ce composé est incolore, très soluble dans l'eau, et présente la composition suivante :

		Trouvé.		Calculé.
K.............	39,0	19,12		19,16
Se............	39,4	19,40		19,36
14HO.........	126,0	61,48	(par différence)	61,48
KSe, 14HO....	204,4	100,00		100,00

6. *Séléniure de potassium*, KSe, 9HO. — Une dissolution très concentrée de potasse (1 partie de potasse pour $1\frac{1}{2}$ partie à 2 parties d'eau) est *précipitée* tout d'abord par l'acide sélénhydrique : le précipité blanc produit par les premières bulles de gaz ne tarde pas à se redissoudre ; il se transforme en fines aiguilles dont l'altérabilité au contact de l'air est extrême. Ces cristaux sont fort solubles dans l'eau et il faut en préparer une assez grande quantité pour pouvoir les débarrasser de l'eau mère qui les imprègne. On peut les dessécher en faisant absorber par le kaolin l'eau de lavage ; on obtient ainsi une masse feutrée d'un blanc de neige. Pour en

effectuer la dissolution dans le calorimètre et en faire ultérieurement l'analyse, on provoque une petite félure à l'extrémité du tube qui les contient, on le casse dans un flacon plein d'azote et on le sépare ainsi du kaolin; en faisant cette opération aussi rapidement que possible, on ne peut éviter une légère coloration rose des cristaux par suite d'un commencement d'oxydation; la quantité de sel ainsi altéré est très faible et n'influe pas d'une manière sensible sur le résultat des opérations.

L'analyse a donné :

		Trouvé.		Calculé.
K.............	39,0	24,85		24,45
Se.............	39,4	25,90		24,77
9HO..........	81,0	49,25	(par différence)	50,78
KSe, 9HO.....	159,4	100,00		100,00

7. *Étude thermique : 1° Chaleur de formation du séléniure de potassium dissous dans l'eau, à partir de la potasse dissoute et de l'acide sélénhydrique dissous.* — J'ai employé pour ces déterminations des liquides contenant de $\frac{1}{30}$ à $\frac{1}{40}$ d'équivalent d'acide sélénhydrique par litre d'eau; la dissolution de potasse était équivalente à celle d'acide sélénhydrique; j'ai obtenu par équivalent vers 15°

$$+3^{Cal},47, \quad +3^{Cal},64, \quad +3^{Cal},82. \quad +4^{Cal},11.$$
$$\text{Moyenne...} \quad +3^{Cal},76$$

donc

$$\text{HSe diss.} + \text{KO diss.} = \text{KSe diss.} + \text{HO liq.} + 3^{Cal},76.$$

Un second équivalent d'acide sélénhydrique produit à peu près le même effet que le premier; j'ai obtenu

$$+3^{Cal},26, \quad +3^{Cal},51. \qquad \text{Moyenne...} \quad +3^{Cal},385$$

Nous trouvons donc ici une vérification du résultat annoncé pour les séléniures alcalins en dissolution étendue : ils sont décomposés en sélénhydrate et alcali libre.

2° *Chaleur de formation du séléniure de potassium à partir de l'acide sélénhydrique gazeux et de la potasse dissoute.* — J'ai fait agir $3^{gr},5815$ et $5^{gr},0155$ d'acide sélénhydrique gazeux sur 600^{cc} d'une dissolution de potasse ($1^{éq} = 4^{lit}$) renfermés dans la fiole calorimétrique; à la température moyenne de 15°, j'ai obtenu par équivalent

$$+8^{Cal},31, \quad +8^{Cal},61. \qquad \text{Moyenne...} \quad +8^{Cal},46$$

et par suite

$$\text{HSe gaz} + \text{KO dissoute} = \text{KSe diss.} + \text{HO liq.} + 8^{Cal},46.$$

3° *Chaleur de dissolution des séléniures de potassium.*

(α) *Séléniure de potassium,* KSe,19HO. — Deux expériences faites sur $4^{gr},75$ et $3^{gr},5$ de ce séléniure ont donné par équivalent, vers 14°,

$$-14^{Cal},43, \quad -14^{Cal},88. \qquad \text{Moyenne...} \quad -14^{Cal},65$$

(β) *Séléniure de potassium:* KSe,14HO. — La dissolution de $1^{gr},920$ et $5^{gr},294$ de ce sel dans 500^{cc} d'eau chargée d'azote a donné par équivalent, vers 13°,

$$-10^{Cal},03, \quad -10^{Cal},40. \qquad \text{Moyenne...} \quad -10^{Cal},22$$

(γ) *Séléniure de potassium :* KSe,9HO. — J'ai dissous $1^{gr},8225$ et $9^{gr},612$ de séléniure dans 500^{cc} d'eau vers 14°; j'ai obtenu par équivalent

$$-9^{Cal},52, \quad -9^{Cal},69. \qquad \text{Moyenne...} \quad -9^{Cal},60$$

(δ) *Séléniure de potassium anhydre,* KSe. — Le séléniure de potassium que j'ai préparé n'était pas complètement pur; c'est donc sous réserves que je fais connaître la chaleur de dissolution de ce séléniure; j'ai admis que les silicates avaient une chaleur de dissolution sensiblement nulle. J'ai fait deux expériences sur $2^{gr},661$ et $2^{gr},965$ de séléniure provenant d'une même préparation; la dissolution a été effectuée à l'aide de 600^{cc} d'eau chargée d'azote

vers 13°; j'ai calculé le résultat par équivalent de séléniure de potassium *supposé pur;* j'ai obtenu

$$+4^{Cal},32, \quad +4^{Cal},21. \qquad \text{Moyenne...} \ +4^{Cal},27$$

$$\text{KSe sol.} + \text{Aq} = \text{KSe diss....} +4^{Cal},27.$$

4° *Chaleur de formation du séléniure de potassium à partir des éléments.* — On l'obtient à l'aide des deux cycles suivants :

État initial : K sol., Se métallique, H gaz, O gaz,
État final : KSe dissous, HO liquide.

Premier cycle.

	Cal
K solide + Se métallique = KSe solide............	x
H gaz + O gaz = HO liquide....................	+34,50
KSe solide + Aq = KSe diss.....................	+ 4,27
Somme........	x + 38,77

Deuxième cycle.

	Cal
K sol. + O gaz + Aq = KO dissoute...............	+82,30
H gaz + Se métallique = HSe gaz................	−12,28
HSe gaz + KO dissoute = KSe diss. + HO liquide...	+ 8,46
Somme..........	+78,48

$$x = 78^{Cal},48 - 38^{Cal},77 = +39^{Cal},71;$$

par suite

$$\text{K sol.} + \text{Se métallique} = \text{KSe solide.....} +39^{Cal},71.$$

CHAPITRE III.

SÉLÉNIURES ALCALINO-TERREUX.

Historique. — On possède fort peu de données sur les séléniures alcalino-terreux. Berzélius [1] avait constaté que la réduction du séléniate ou du sélénite de baryte par un courant d'hydrogène à chaud donnait du séléniure de baryum mélangé de baryte. Le séléniate de baryte calciné

(1) *Traité de Chimie*, t. II, p. 213.

avec du charbon lui avait fourni du séléniure de baryum; cette dernière réaction s'effectuait aussi bien avec les séléniates de calcium et de strontium qu'avec celui de baryum. Aucun des composés qu'il avait ainsi préparés n'avait fait l'objet d'une analyse quantitative. J'ai repris cette étude, et, avec quelques modifications de détail apportées à la méthode de Berzélius, je suis parvenu à préparer les séléniures alcalino-terreux à l'état de pureté.

I. — Séléniure de calcium.

1. J'ai obtenu ce composé en réduisant le séléniate de calcium par un courant d'hydrogène à la température du rouge. J'ai reconnu que, pour préparer un produit pur, il était important d'opérer à une température aussi basse que possible. Il faut en effet éviter la fusion du séléniure obtenu, ce qui donne naissance à des polyséléniures de calcium. Le séléniate desséché vers 200° est introduit dans un tube de verre et disposé en couche peu épaisse, sans solution de continuité; on le chauffe lentement en faisant passer un courant d'hydrogène pur et sec, puis on élève la température jusqu'au moment où la masse devient incandescente; on modère le feu : la réaction se continue d'elle-même jusqu'à transformation complète; le courant d'hydrogène doit être assez rapide pour entraîner en peu de temps toute la vapeur d'eau. On obtient ainsi une masse pulvérulente, de couleur jaune-citron à chaud, blanc jaunâtre à froid; on la laisse refroidir dans un courant d'hydrogène, dans le tube même qui a servi à la préparer; on la transporte dans un tube plein d'azote que l'on ferme à la lampe; pendant cette dernière opération le produit prend superficiellement une teinte rougeâtre, à cause de l'action de l'oxygène de l'air.

2. Le séléniure ainsi obtenu est pur; je l'ai vérifié en constatant la perte de poids qu'éprouvait le séléniate employé; j'ai obtenu dans deux expériences :

Séléniate de chaux.	Séléniure trouvé.	Séléniure calculé.
2,311	1,404	1,401
4,091	2,662	2,658

Ce composé se dissout complètement dans le mélange d'eau et d'acide chlorhydrique saturé d'azote : la liqueur est limpide ; elle se trouble assez rapidement au contact de l'air et laisse déposer du sélénium.

Ce séléniure de calcium est presque insoluble dans l'eau ; si la dissolution est faite sans précautions spéciales, elle constitue un liquide rougeâtre qui, sous l'influence de l'air, précipite du sélénium sous forme de croûtes cristallines et du carbonate de chaux, souvent cristallisé. Berzélius (1) rapporte qu'il a pu, à l'aide de cette dissolution, obtenir un séléniure de calcium cristallisé en laissant l'évaporation s'effectuer sous l'influence de l'air. J'ai essayé plusieurs fois de répéter cette expérience, j'ai obtenu en effet des écailles cristallines d'un noir bleuâtre ; traitées par l'acide chlorhydrique étendu, elles donnaient un dégagement d'acide carbonique et laissaient un résidu de sélénium métallique entièrement sublimable dans un tube de verre. La dissolution chlorhydrique chauffée, puis traitée par un excès de bisulfite de soude, ne donnait pas de précipité de sélénium : j'en ai conclu que l'action de l'air sur la dissolution de séléniure de calcium donnait simplement du carbonate de chaux et du sélénium.

3. J'ai analysé ce séléniure en traitant sa dissolution chlorhydrique par le brome et l'eau de brome et précipitant le sélénium à l'état de séléniate de baryte ; la chaux a été précipitée à l'état d'oxalate et pesée sous forme de carbonate ; j'ai obtenu :

(1) *Traité de Chimie*, t. II, p. 215.

		Trouvé.	Calculé.
Ca.......	20,0	33,01	33,67
Se.......	39,4	65,92	66,33
CaSe.....	59,4	98,93	100,00

4. *Étude thermique.* — 1° J'ai fait dissoudre le séléniure de calcium dans l'eau renfermant par litre un quart d'équivalent d'acide chlorhydrique. La densité et la chaleur spécifique de l'acide chlorhydrique à cet état de dilution sont connus d'après les travaux de M. de Marignac ([1]); on peut sans erreur sensible assimiler cet acide à l'eau pure comme liquide calorimétrique.

Pour éviter l'action de l'oxygène de l'air pendant que la dissolution s'effectuait dans le calorimètre, un courant d'azote circulait au-dessus de la surface du liquide; il était tenu compte du refroidissement provenant du courant de gaz.

Le séléniure renfermé dans un tube scellé est pesé, projeté dans le liquide du calorimètre et immédiatement broyé à l'aide de l'écraseur en platine; la liqueur reste sensiblement limpide, prend une légère teinte ambrée et diffuse en même temps un peu d'hydrogène sélénié, ce qui rend très pénible la lecture des thermomètres.

Le poids du séléniure dissous a varié de $0^{gr},28$ à $2^{gr},208$ pour 800^{cc} de dissolvant; la dissolution obtenue a servi, comme dans toutes les expériences de cette nature, à faire l'analyse du composé.

Trois déterminations faites vers 16° ont donné par équivalent

$+17^{Cal},08$, $+17^{Cal},35$, $+17^{Cal},77$. Moyenne... $+17^{Cal},4$

par suite

$$\text{CaSe solide} + \text{HCl diss.} = \text{CaCl diss.} + \text{HSe diss.} \quad +17^{Cal},4.$$

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VIII.

2° *Chaleur de formation du séléniure de calcium à partir des éléments.* — On obtient ce nombre à l'aide des deux cycles suivants :

État initial : Ca sol., Se métallique, H gaz, Cl gaz;
État final : Ca Cl dissous, H Se dissous.

Premier cycle.

	Cal
Ca sol. + Se métallique = Ca Se sol..................	x
H gaz + Cl gaz + Aq = HCl dissous..................	+39,3
Ca Se anhydre + HCl diss. = Ca Cl diss. + H Se diss.....	+17,4
Somme...............	x + 56,7

Deuxième cycle.

	Cal
Ca sol. + Cl gaz = Ca Cl dissous......................	+93,80
H gaz + Se métallique + Aq = H Se dissous............	— 7,65
Somme.................	+86,15

d'où

$$x = +86^{Cal},15 - 56^{Cal},7 = +29^{Cal},45,$$

$$\text{Ca sol.} + \text{Se métallique} = \text{Ca Se sol.} + 29^{Cal},45.$$

3° *Chaleur de formation du séléniure de calcium à partir de la chaux anhydre et de l'acide sélénhydrique gazeux.* — Ce résultat peut se déduire des deux cycles suivants :

État initial : Ca O anhydre, H Se gaz, HCl dissous,
État final : Ca Cl dissous, H Se dissous, HO liquide.

Premier cycle.

	Cal
Ca O anhydre + H Se gaz = Ca Se anhydre + HO gaz....	x
Ca Se anhydre + H Cl diss. = Ca Cl diss. + H Se diss.....	+17,4
HO gaz = HO liquide..................................	+ 5,4
Somme.................	x + 22,8

Deuxième cycle.

	Cal
Ca O anhydre = Ca O dissoute.......................	+ 9,05
Ca O dissoute + H Cl diss. = Ca Cl diss.	+14,00
H Se gaz = H Se diss................................	+ 4,63
Somme.................	+27,68

d'où

$$x = 27^{Cal},68 - 22^{Cal},8 = +4^{Cal},88,$$

et, par suite,

$$CaO \text{ anhydre} + HSe \text{ gaz} = CaSe \text{ anhydre} + HO \text{ liq} \ldots \quad +4^{Cal},88$$

La réaction est donc possible à la température ordinaire.

II. — Séléniure de strontium.

1. J'ai préparé ce séléniure en réduisant par l'hydrogène le séléniate de strontiane porté au rouge et observant les précautions que j'ai indiquées pour le séléniure de calcium.

Le composé obtenu est d'un blanc rougeâtre; il est plus fusible et plus altérable que le séléniure de calcium.

L'analyse de ce composé m'a donné les résultats suivants :

		Trouvé.	Calculé.
Sr.........	43,8	52,11	52,61
Se.........	39,4	47,09	47,39
SrSe.......	83,2	99,20	100,00

2. *Étude thermique.* — 1° J'ai dissous ce séléniure dans l'acide chlorhydrique étendu d'eau ($1^{éq} = 4^{lit}$). Quatre expériences faites sur des quantités de séléniure variant de $0^{gr},761$ à $2^{gr},887$ m'ont donné par équivalent, vers 16°,

$$+16^{Cal},48, \quad +16^{Cal},82, \quad +16^{Cal},87, \quad +17^{Cal},12.$$
$$\text{Moyenne} \ldots\ldots \quad +16^{Cal},82$$

par suite,

$$SrSe \text{ anhydre} + HCl \text{ diss.} = SrCl \text{ diss.} + HSe \text{ diss.} \ldots \quad +16^{Cal},82$$

2° *Chaleur de formation du séléniure de strontium à partir des éléments.* — Ce résultat s'obtient facilement.

État initial : Sr, Se métallique, H gaz, Cl gaz.
État final : SrCl dissous, HSe dissous.

Premier cycle.

	C
Sr + Se métallique = Sr Se solide..................	x
Aq + H gaz + Cl gaz = H Cl dissous................	+39,30
Sr Se anhydre + H Cl diss. = Sr Cl diss. + H Se diss....	+16,82
Somme...............	x +56,12

Deuxième cycle.

	Cal
Sr sol. + Cl gaz = Sr Cl dissous.....................	+97,80
H gaz + Se métallique + Aq = H Se dissous............	— 7,65
Somme................	+90,15

d'où

$$x = +90^{Cal},15 - 56^{Cal},12 = +34^{Cal},03,$$

et, par suite,

Sr sol. + Se métallique = Sr Se solide.... $+34^{Cal},03$.

3° *Chaleur de formation du séléniure de strontium à partir de la base anhydre et de l'acide sélénhydrique gazeux.* — On obtient ce résultat à l'aide de deux cycles :

État initial : Sr O anhydre, H Se gaz, H Cl dissous.
État final : Sr Cl dissous, H Se dissous, HO liquide.

Premier cycle.

	Ca
Sr O anhydre + H Se gaz = Sr Se anhydre + HO gaz....	x
Sr Se anhydre + H Cl diss. = Sr Cl diss. + H Se dissous...	+ 16,82
HO gaz = HO liquide............................	+ 5,40
Somme................	+ 22,22

Deuxième cycle.

	Cal
Sr O anhydre = Sr O dissoute........................	+ 13,40
Sr O dissoute + H Cl dissous = Sr Cl diss. + HO liquide..	+ 14,00
H Se gaz = H Se dissous.............................	+ 4,63
Somme.................	+32,03

d'où

$$x = 32^{Cal},03 - 22^{Cal},22 = +9^{Cal},81,$$

Sr O anhydre + H Se gaz = Sr Se anhydre + HO gaz... $+9^{Cal},81$

III. — Séléniure de baryum.

1. La réduction du séléniate de baryte par l'hydrogène est accompagnée d'une vive incandescence : si l'opération est faite sans précautions spéciales, une partie du sélénium est volatilisée et le produit obtenu est mélangé de baryte. Pour éviter cet insuccès, il convient d'opérer en suivant le procédé indiqué pour le séléniure de calcium. Le corps que l'on obtient est pulvérulent, jaune à chaud et devient blanc par refroidissement. Si l'on chauffe trop, on obtient une masse frittée, de couleur plus ou moins rouge, se dissolvant dans l'acide chlorhydrique avec un abondant dépôt de sélénium. Le produit pur donne une solution limpide dans l'acide chlorhydrique.

2. Ce séléniure de baryum s'oxyde très facilement au contact de l'air : l'eau de brome en excès le transforme immédiatement en séléniate de baryte; j'ai mis à profit cette propriété pour en faire l'analyse; j'ai obtenu les résultats suivants :

		Trouvé.	Calculé.
Ba.........	68,5	63,08	63,52
Se.........	39,4	36,23	36,48
Ba Se......	107,9	99,31	100,00

3. *Étude thermique : 1° Chaleur de dissolution du séléniure de baryum dans l'acide chlorhydrique étendu.* — J'ai dissous dans 800^{cc} d'acide chlorhydrique étendu ($1^{éq} = 4^{lit}$) des poids de séléniure de baryum variant de $1^{gr},20$ à $2^{gr},505$; j'ai observé les précautions indiquées à propos du séléniure de calcium, et j'ai obtenu par équivalent, vers 15°,

$+16^{Cal},79$, $+17^{Cal},01$, $+17^{Cal},15$. Moyenne... $+16^{Cal},95$

Ba Se solide + H Cl diss. = Ba Cl diss. + H Se diss.... $+16^{Cal},95$

2° *Chaleur de formation du séléniure de baryum à*

partir des éléments. — Nous ne connaissons pas la chaleur de formation de la baryte anhydre; désignons par z cette quantité; la chaleur de formation du chlorure de baryum dissous à partir des éléments sera $(z + 32^{Cal},7)$. En introduisant cette donnée dans le calcul, nous obtiendrons une valeur du résultat cherché.

État initial : Ba sol., Se métallique, H gaz, Cl gaz.
État final : Ba Cl dissous, H Se dissous.

Premier cycle.

	Cal
Ba sol. + Se métallique = Ba Se anhydre............	x
H gaz + Cl gaz = H Cl dissous.....................	+ 39,30
Ba Se anhydre + H Cl diss. = Ba Cl. diss. + H Se diss...	+ 16,95
Somme...............	x + 56,25

Deuxième cycle.

	Cal
Ba sol. + Cl gaz = Ba Cl dissous.....................	z + 32,70
H gaz + Se métallique = H Se dissous..............	— 7,65
Somme...............	z + 25,05

d'où

$$x = z + 25^{Cal},05 - 56^{Cal},25 = (z - 31^{Cal},20),$$

et, par suite,

$$\text{Ba sol.} + \text{Se métallique} = \text{Ba Se solide} + (z - 31^{Cal},20).$$

3° *Chaleur de formation du séléniure de baryum à partir de la baryte anhydre et de l'acide sélénhydrique gazeux.* — Le calcul suivant permet de l'obtenir.

État initial : Ba O anhydre, H Se gaz, HCl diss.
État final : Ba Cl diss., H Se diss., HO liquide.

Premier cycle.

	Cal
Ba O anhydre + H Se gaz = Ba Se sol. + HO gaz.....	x
Ba Se anhydre + H Cl diss. = Ba Cl diss. + H Se diss...	+ 16,95
HO gaz = HO liquide..............................	+ 5,40
Somme...............	x + 22,35

Deuxième cycle.

	Cal
Ba O anhydre = Ba O dissoute	+ 14,00
Ba O dissoute + H Cl dissous = Ba Cl dissous + HO liq.	+ 13,85
H Se gaz = H Se dissous	+ 4,63
Somme	+ 32,48

d'où

$$x = + 32^{Cal},48 - 22^{Cal},35 = + 10^{Cal},13,$$

$$\text{Ba O anhydre} + \text{H Se gaz} = \text{Ba Se solide} + \text{HO gaz.} + 10^{Cal},13$$

CHAPITRE IV.

SÉLÉNIURES MÉTALLIQUES CRISTALLISÉS ET AMORPHES.

Historique. — Certains séléniures métalliques cristallisés existent dans la nature à l'état de pureté plus ou moins grande. Berzélius a obtenu un grand nombre de séléniures métalliques précipités par l'action de l'acide sélénhydrique ou du séléniure de sodium sur la dissolution métallique correspondante. Il préparait aussi ces composés en chauffant un mélange de sélénium et de métal; l'excès de sélénium était chassé par volatilisation.

Wöhler et Dean (¹), Little (²), Uelsmann (³), Schneider (⁴), et dans ces derniers temps M. Margottet (⁵), ont indiqué des méthodes pratiques pour obtenir certains séléniures métalliques cristallisés.

Toutes ces recherches ont eu pour objet soit la préparation, soit la détermination des formes cristallines de ces composés. Le but que je me suis proposé est tout autre : j'ai entrepris de déterminer la chaleur de formation des séléniures métalliques à partir des éléments. Les méthodes générales de la calorimétrie s'appliquent,

---

(¹) *Annalen der Chemie und Pharm.*, t. CXII, p. 211.
(²) *Jahresbericht*, 1860, p. 90.
(³) *Ann. Pharm.*, t. CXVI, p. 122.
(⁴) *Pogg. Ann.*, t. CXXVII, p. 624.
(⁵) *Annales de l'École Normale supérieure*, 1879.

il est vrai, aux déterminations des séléniures précipités; mais on ne connaissait pas de réaction permettant de déterminer la chaleur de formation des séléniures cristallisés : on ignore la chaleur de formation des *sulfures cristallisés*.

J'ai observé que les séléniures cristallisés inattaquables à froid par les acides se dissolvent dans le brome et l'eau de brome, à la condition que ces séléniures soient réduits en poudre très fine. Cette réaction peut s'effectuer à la température ordinaire dans le calorimètre. Il m'a donc été possible de comparer les chaleurs de formation de ces corps sous leurs divers états; j'ai pu ainsi déterminer la différence qui existe sous le rapport thermochimique entre les séléniures cristallisés et les séléniures précipités.

I. — Séléniures de fer.

1. *Séléniure de fer cristallisé.* — La préparation de ce composé a été décrite au début du présent travail. J'ai réussi à obtenir le séléniure de fer à l'état cristallin en le fondant dans un creuset de terre entouré lui-même d'un creuset plus grand; on laisse refroidir le tout très lentement à l'abri du contact de l'air.

J'ai obtenu ainsi un composé cristallin dont l'analyse m'a donné les résultats suivants :

		Trouvé.	Calculé.
Fe.........	28,0	40,97	41,54
Se.........	39,4	58,08	58,46
FeSe......	67,4	99,05	100,00

Le fer a été dosé à l'état de sesquioxyde, le sélénium à l'état de séléniate de baryte.

2. J'ai dissous dans le brome et l'eau saturée de brome, renfermés dans une fiole calorimétrique, des quantités de séléniure de fer variant de $1^{gr},594$ à $3^{gr},9955$. J'ai obtenu par équivalent, vers 19°,

$+ 58^{Cal},39$, $+ 59^{Cal},06$, $+ 58^{Cal},60$. Moyenne... $+ 58^{Cal},68$

par suite

$Fe^2Se^2 + 9Br$ liq. $+ 6HO$ liq. Aq $= Fe^2Br^3$ (?) diss.
$+ 2(SeO^3, Aq)$ diss. $+ 6HBr$................ $+ 58^{Cal},68 \times 2$

On ne connaît pas la chaleur de formation du perbromure de fer dissous, il est même fort probable que ce corps n'existe pas en dissolution; j'ai déterminé la quantité de chaleur qui se dégage lorsqu'on fait agir le fer métallique sur le brome et l'eau de brome; j'ai obtenu, vers 18°, dans deux expériences faites sur $1^{gr},886$ et $2^{gr},429$, pour Fe^2,

$+ 88^{Cal},94$, $+ 88^{Cal},26$. Moyenne... $+ 88^{Cal},60$

3. *Chaleur de formation du séléniure de fer cristallisé à partir des éléments.* — On peut obtenir la chaleur de formation du séléniure de fer cristallisé à l'aide des données précédentes et des deux cycles suivants :

État initial : Fe^2 sol., Se^2 métal., 9Br liq., 6H gaz, 6O gaz
État final : Fe^2Br^3 diss., $2(SeO^3, Aq)$ diss., 6HBr diss.

Premier cycle.

	Cal
Fe^2 sol. $+ Se^2$ métal. $= Fe^2Se^2$ crist............	$2x$
6H gaz $+$ 6O gaz $=$ 6HO liquide...............	$+ 207,0$
Fe^2Se^2 solide $+ 9Br$ liq. $+ 6HO$ liq. $+$ Aq	
$= Fe^2Br^3$ diss. $+ Se^2O^6$,Aq diss. $+ 6HBr$ diss.	$+ 117,36$
Somme............	$2x + 324,36$

Deuxième cycle.

	Cal
Fe^2 sol. $+ Br^3$ liq. $= Fe^2Br^3$ (?) diss................	$+ 88,60$
2(Se métal. $+ O^3$ gaz $+$ Aq) $= 2(SeO^3, Aq)$ diss. (1).	$+ 77,20$
6H gaz $+$ 6Br liq. $=$ 6HBr diss...................	$+ 177,00$
Somme...............	$+ 342,80$

d'où

$$2x = + 342^{Cal},80 - 324^{Cal},36 = 18^{Cal},44,$$

$$x = + 9^{Cal},22,$$

Fe sol. $+$ Se métal. $=$ FeSe crist... $+ 9^{Cal},22$.

(1) THOMSEN, *Annuaire du Bureau des Longitudes.*

II. *Séléniure de fer amorphe.* — 1. J'ai préparé ce corps par double décomposition entre le sulfate de fer et le séléniure de sodium. Les dissolutions que j'ai employées renfermaient $\frac{1}{10}$ d'équivalent par litre de chacune des substances; dans deux expériences faites vers 18° j'ai obtenu par équivalent de Fe Se précipité

$$+14^{Cal},87, \quad +15^{Cal},29. \quad \text{Moyenne...} \quad +15^{Cal},08$$

par suite

$$\left.\begin{array}{l} FeO, SO^3 \text{ diss.} + Na\,Se \text{ diss.} = FeSe \text{ préc....} \\ + NaO, SO^3 \text{ diss.........................} \end{array}\right\} +15^{Cal},08$$

2. On obtiendra la chaleur de formation du séléniure de fer amorphe à partir des éléments à l'aide des deux cycles suivants :

État initial : Fe sol., Se métal., Na sol., O gaz, SO^3, sol., Aq
État final : Fe Se précipité, NaO, SO^3 dissous.

Premier cycle.

Fe sol. + Se métal. = Fe Se précipité...........	x
Na sol. + O gaz + SO^3 sol. + Aq = Na O, SO^3 diss.	$+112^{Cal},30$
Somme	$x + 112^{Cal},30$

Deuxième cycle.

	Cal
Fe sol. + O gaz + SO^3 sol. + Aq = FeO, SO^3 diss....	+ 65,85
Na sol. + Se métal. + Aq = Na Se diss...............	+ 39,18
FeO, SO^3 diss. + Na Se diss. = Fe Se préc. + Na O, SO^3.	+ 15,08
Somme	+ 120,11

d'où

$$x = 120^{Cal},11 - 112^{Cal},30 = +7^{Cal},81.$$

3. Nous obtenons donc, pour la chaleur de formation du séléniure de fer à partir des éléments,

Fe sol. + Se métal. = FeSe crist..................	$+9^{Cal},22$
Fe sol. + Se métal. = FeSe amorphe...............	$+7^{Cal},81$

II. — Séléniures de manganèse.

1° *Séléniure cristallisé.* J'ai préparé ce composé en faisant passer des vapeurs de sélénium sur du manganèse métallique chauffé au rouge sombre; la combinaison s'effectue avec incandescence. On continue de chauffer pour chasser l'excès de sélénium; on laisse refroidir dans le courant d'azote; il reste une masse, d'un noir brillant, à cassure nettement cristalline qui, sous l'influence de l'air humide, ne tarde pas à se ternir.

L'analyse de ce composé m'a donné les résultats suivants :

		Trouvé.	Calculé.
Mn........	27,6	40,33	41,19
Se........	39,4	59,08	58,81
Mn Se	67,0	99,41	100,00

2. J'ai dissous ce séléniure dans le brome et l'eau de brome; dans trois expériences faites sur des poids de séléniure de manganèse variant de $1^{gr},0545$ à $2^{gr},284$, j'ai obtenu, vers 20°,

$+62^{Cal},58 \quad +62^{Cal},99 \quad +62^{Cal},77.$ Moyenne... $+62^{Cal},78$

Mn^2Se^2 crist. + $9Br$ liq. + $6HO$ liq. + Aq
$= Mn^2Br^3$ diss. + Se^2O^6, Aq diss. + $6HBr$ diss... $+62^{Cal},78$

J'ai fait agir le manganèse sur le brome et sur l'eau de brome; dans deux expériences faites sur $1^{gr},699$ et $1^{gr},379$ de manganèse, j'ai obtenu, par équivalent, vers 20°,

$+54^{Cal},21, \quad +54^{Cal},69.$ Moyenne... $+54^{Cal},50$

Mn^2 sol. + Br^3 liq. + Aq = Mn^2Br^3(?) diss. $+109^{Cal},0$

3. *La chaleur de formation du séléniure de manganèse cristallisé à partir des éléments* se déduira des deux cycles suivants :

État initial : Mn^2 sol., Se^2 métal., $9Br$ liq., $6H$ gaz, $6O$ gaz.
État final : Mn^2Br^3 diss., $2(SeO^3, Aq)$ diss., $6HBr$ diss.

Premier cycle.

	Cal
Mn^2 sol. + Se^2 métal. = Mn^2Se^2 crist................	$2x$
6H gaz + 6O gaz = 6HO liquide..................	+ 207,00
Mn^2Se^2 crist. + 9Br liq. + 6HO liq. + Aq........... = Mn^2Br^3 diss. + 2(SeO^3, Aq) diss. + 6HBr diss..	+ 125,56
Somme..............	+ 332,56

Deuxième cycle.

	Cal
Mn^2 sol. + Br^3 liq. + Aq = Mn^2Br^3 diss............	+ 109,00
2(Se métal. + O^3 + Aq) = 2(SeO^3, Aq) diss..........	+ 77,20
6H gaz + 6Br liq. = 6HBr diss....................	+ 177,00
Somme................	+ 363,20

$$2x = 363^{Cal},20 - 332^{Cal},56 = 30^{Cal},64,$$
$$x = + 15^{Cal},32.$$

II. *Séléniure de manganèse précipité.* — 1. Ce séléniure s'obtient facilement par l'action du séléniure de sodium dissous sur la dissolution de sulfate de manganèse; les deux liquides doivent être mélangés peu de temps après leur préparation. On obtient alors un précipité d'un gris rougeâtre qui se transforme sous l'influence de l'air en une poudre brun noir; la matière ainsi modifiée ne dégage pas d'acide sélénhydrique sous l'influence des acides; elle se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique : la liqueur neutralisée par l'ammoniaque et traitée par le chlorure de baryum donne un précipité de sélénite de baryte soluble dans les acides et précipitant du sélénium sous l'influence du bisulfite de soude en excès; ce séléniure de manganèse se transforme donc sous l'influence de l'air en sélénite de manganèse.

2. Pour mesurer la chaleur de formation de ce séléniure j'ai fait agir une dissolution de séléniure de sodium sur une dissolution de sulfate de manganèse équivalente ($2^{éq} = 10^{lit}$). Les deux dissolutions étaient faites dans l'eau distillée saturée d'azote. J'ai obtenu par équivalent, vers 19°,

$$+6^{Cal},85, \quad +7^{Cal},39. \qquad \text{Moyenne...} \quad +7^{Cal},12$$

Les deux cycles suivants nous permettent de calculer la chaleur de formation du séléniure de manganèse.

État initial : Mn sol., Se métal., Na sol., O gaz, SO^3 sol., Aq.
État final : MnSe préc., NaO, SO^3 diss.

Premier cycle.

Mn sol. + Se métal. = MnSe préc	x
Na sol. + O gaz + SO^3 + Aq = NaO, SO^3 diss....	$+112^{Cal},30$
Somme	$x+112^{Cal},30$

Deuxième cycle.

	Cal
Mn sol. + O gaz + SO^3 sol. + Aq = MnO, SO^3 diss..	+ 79,75
Na + Se métal + Aq = NaSe diss	+ 39,18
MnO, SO^3 diss. + NaSe diss. = MnSe précipité..... + NaO, SO^3 diss	+ 7,12
Somme	+ 126,05

d'où

$$x = 126^{Cal},05 - 112^{Cal},30 = +13^{Cal},75;$$

par suite, nous aurons pour les séléniures de manganèse

Mn + Se métallique = Mn Se cristallisé....	$+15^{Cal},32$
Mn + Se métallique = Mn Se précipité	$+13^{Cal},75$

III. — Séléniures de nickel.

I. *Séléniure cristallisé.* — 1. Little [1] a décrit la préparation de ce corps : il l'obtient en chauffant le sélénium et le nickel dans un tube de verre; on recueille une masse cristalline que l'on fond sous le borax, l'excès de sélénium se volatilise au moment de la combinaison. L'analyse de ce corps m'a donné des résultats conformes à ceux qui ont été trouvés par Little :

		Trouvé.	Calculé.
Ni	29,5	42,39	42,82
Se	39,4	57,33	57,18
NiSe	68,9	99,72	100,00

[1] *Ann. Pharm*, t. CXII, p. 211.

2. J'ai dissous ce séléniure de nickel dans le brome et l'eau de brome; deux expériences faites sur $1^{gr},98$ et $2^{gr},4465$ ont donné vers 20°, par équivalent,

$$+50^{Cal},31, \quad +50^{Cal},87. \qquad \text{Moyenne...} \quad +50^{Cal},59$$

La dissolution du nickel métallique dans le brome et l'eau de brome m'a donné par équivalent, vers 19°,

$$+36^{Cal},06, \quad +36^{Cal},36. \qquad \text{Moyenne...} \quad +36^{Cal},20$$

3. Les deux cycles suivants permettent d'obtenir la chaleur de formation du séléniure de nickel cristallisé à partir des éléments.

État initial : Ni^2 sol., Se^2 métallique, 9 Br liquide, 6 H gaz, 6 O gaz
État final : $Ni^2Br^2 + Br$ diss., $2(SeO^3, Aq)$ diss., 6 HBr diss.

Premier cycle.

	Cal
$Ni^2 + Se^2$ métal. = Ni^2Se^2 crist.	$2x$
6 H gaz + 6 O gaz = 6 HO liquide	207,00
Ni^2Se^2 cristall. + 9 Br liquide + 6 HO liquide + Aq = $(Ni^2Br^2 + Br)$ dissous + $2(SeO^3, Aq)$ dissous + 6 HBr diss.	+101,18
Somme	$2x + 308,18$

Deuxième cycle.

	Cal
Ni^2 sol. + Br^3 liquide = $(Ni^2Br^2 + Br)$ diss.	+ 72,4
$2(Se$ mét. + O^3 gaz + Aq) = $2(SeO^3, Aq)$ dis.	+ 77,2
6 H gaz + 6 Br liq. = 6 HBr diss.	+177,0
Somme	+326,6

d'où

$$2x = 326^{Cal},6 - 308^{Cal},18 = 18^{Cal},42,$$
$$x = 9^{Cal},21.$$

II. *Séléniure de nickel précipité.* — **1.** J'ai obtenu le séléniure de nickel en précipitant une dissolution de sulfate de ce métal par le séléniure de sodium; c'est un précipité noir, insoluble, s'oxydant très facilement au contact de l'air.

2. J'ai déterminé la chaleur de formation du séléniure de nickel à partir des éléments, en mettant à profit la réaction qui sert à le préparer. Dans deux essais faits avec des liqueurs équivalentes ($\frac{1}{10}$ d'équivalent par litre), j'ai obtenu, vers 18°,

$$+17^{\text{Cal}},73, \quad +18^{\text{Cal}},01. \quad \text{Moyenne...} +17^{\text{Cal}},87$$

par équivalent; on peut, à l'aide de cette donnée, conclure *la chaleur de formation du séléniure de nickel précipité à partir des éléments.*

État initial : Ni sol., Se mét., Na sol., O gaz, SO^3, Aq
État final : NiSe préc., NaO, SO^3 diss.

Premier cycle.

Ni sol. + Se métallique = NiSe précipité	x
Na sol. + O gaz + SO^3 + Aq = NaO, SO^3 diss.....	$+112^{\text{Cal}},3$
Somme	$x + 112^{\text{Cal}},3$

Deuxième cycle.

	Cal
Ni sol. + O gaz + SO^3 + Aq = NiO, SO^3 diss.........	+ 62,65
Na sol. + Se métallique + Aq = NaSe diss...........	+ 39,18
NiO, SO^3 dissous + NaSe diss. = NiSe précip. + NaO, SO^3 diss....................................	+ 17,87
Somme	+119,60

d'où

$$x = 119^{\text{Cal}},6 - 112^{\text{Cal}},3 = +7^{\text{Cal}},20$$

et, par conséquent,

Ni sol. + Se métal. = NiSe crist.........	$+9^{\text{Cal}},21$
Ni sol. + Se métal. = NiSe précipité.....	$+7^{\text{Cal}},20$

IV. — Séléniures de cobalt.

I. *Séléniure cristallisé.* — 1. Sa préparation est identique à celle du séléniure de nickel; en le fondant sous une couche de borax et le laissant refroidir très lentement, il cristallise avec assez de netteté. L'analyse de ce composé m'a donné :

		Trouvé.	Calculé.
Co.........	29,5	42,15	42,82
Se.........	39,4	57,40	57,18
CoSe......	68,9	99,55	100,00

2. J'ai fait dissoudre ce composé dans le brome et l'eau de brome; j'ai obtenu dans deux essais exécutés sur $2^{gr},76$ et $2^{gr},075$ de séléniure de cobalt, vers 18°,

$$+50^{Cal},83, \quad +51^{Cal},39. \qquad \text{Moyenne...} \ +51^{Cal},16$$

J'ai fait dissoudre dans l'eau de brome et le brome en excès $1^{gr},826$ et $1^{gr},156$ de cobalt; j'ai obtenu vers 20°, par équivalent de cobalt,

$$+37^{Cal},21, \quad +36^{Cal},79. \qquad \text{Moyenne...} \ +37^{Cal},0$$

3. Nous déduisons de ces données la chaleur de formation du séléniure de cobalt à partir des éléments; nous avons :

État initial : Co^2Se^2 métal., 9Br liq., 6H gaz, 6O gaz.
État final : $(Co^2Br^2 + Br)$ diss., $2(SeO^3, Aq)$ diss., 6HBr diss.

Premier cycle.

	Cal
Co^2 sol. + Se^2 métallique = Co^2Se^2 crist..........	$2x$
6H gaz + 6O gaz = 6HO liquide................	+207
Co^2Se^2 cristal. + 9Br liquide + 6HO liquide + Aq = $(Co^2Br^2 + Br)$ dissous + 6HBr diss. + Se^2O^6, Aq diss..................................	+102,32
Somme.............	$2x + 309,32$

Deuxième cycle.

	Cal
Aq + Co^2 sol. + Br^3 liquide = $(Co^2Br^2 + Br)$ diss.....	+ 74,00
2(Se métal. + O^3 + Aq) = $2(SeO^3, Aq)$ diss.........	+ 77,20
Aq + 6H gaz + 6Br liquide = 6HBr diss.............	+177,00
Somme...............	+328,20

d'où

$$2x = 328^{Cal},20 - 309^{Cal},32,$$
$$2x = 18,88,$$
$$x = +9,44$$

II. *Séléniure de cobalt précipité.* — 1. La préparation de ce composé est identique à celle du séléniure de nickel; j'ai mesuré sa chaleur de formation par le même procédé : j'ai obtenu, par équivalent de séléniure, dans deux expériences faites vers 19°,

$+16^{Cal},33$, $+16^{Cal},81$. Moyenne... $+16^{Cal},57$

2. La chaleur de formation du séléniure de cobalt précipité se déduira des deux cycles suivants :

État initial : Co sol., Se métallique, Na sol., O gaz, SO^3 sol.
État final : Co Se précipité, Na O, SO^3 dissous.

Premier cycle.

Co sol. + Se métallique = Co Se solide..........	x
Na sol. + O gaz + SO^3 + Aq = Na O, SO^3 diss....	$+112^{Cal},30$
Somme..........	$x + 112^{Cal},30$

Deuxième cycle.

	Cal
Co sol. + O gaz + SO^3 + Aq = Co O, SO^3 diss........	+ 64,15
Na + Se métallique + Aq = Na Se diss..............	+ 39,18
Co O^3, SO dissous + Na Se dissous = Co Se précipité + Na O, SO^3 diss..............................	+ 16,87
Somme...............	+119,90

d'où

$$x = 119^{Cal},9 - 112^{Cal},3 = +7^{Cal},6;$$

par conséquent

Co sol. + Se métal. = Co Se précipité.....	$+7^{Cal},6$
Co sol. + Se métal. = Co Se cristall.	$+9^{Cal},44$

V. — Séléniures de zinc.

I. *Séléniure de zinc cristallisé.* — 1. La préparation du séléniure de zinc cristallisé a été indiquée par Little; il obtenait ce composé par l'action des vapeurs de sélénium sur le zinc. On obtient un produit plus pur en diluant les vapeurs de sélénium dans un courant d'hydro-

gène; on recueille des cristaux jaune-citron qui présentent la composition suivante :

		Trouvé.	Calculé.
Zn..........	32,5	44,85	45,2
Se..........	39,4	54,51	54,8
ZnSe........	71,9	99,36	100,0

2. Ce séléniure, réduit en poudre très fine, est rapidement attaqué par le brome et l'eau de brome; deux essais faits sur $1^{gr},940$ et $2^{gr},5935$, ont donné par équivalent de séléniure

$$+49^{Cal},43, \quad +50^{Cal},67. \qquad \text{Moyenne...} \ +50^{Cal},0$$

On peut, de cette donnée, déduire la chaleur de formation du séléniure de zinc cristallisé.

État initial : Zn sol., Se métall., 4Br liquide, 3H gaz, 3O gaz.
État final : ZnBr dissous, SeO^3 Aq diss., 3HBr diss.

Premier cycle.

	Cal
Zn sol. + Se métallique = ZnSe cristallisé..........	x
3H gaz + 3O gaz = 3HO liquide..................	+103,50
ZnSe cristal. + 4Br liq. + 3HO + Aq = ZnBr dissous + 3HBr diss. + SeO^3, Aq diss..................	+ 50,00
Somme..............	x +153,50

Deuxième cycle.

	Cal
Zn sol. + Br liquide = ZnBr dissous.................	+ 46,6
Se + O^3 gaz + Aq = SeO^3, Aq diss..................	+ 38,6
3H gaz + 3Br liquide = 3HBr dissous	+ 88,5
Somme................	+173,7

d'où

$$x + 153^{Cal},5 = 173^{Cal},7.$$
$$x = +20^{Cal},2.$$

II. *Séléniures de zinc précipités.* — 1. J'ai obtenu le séléniure de zinc précipité sous deux états distincts : 1° à l'état de précipité blanc, cristallin, en traitant la dissolution d'acétate de zinc par l'acide sélénhydrique gazeux; 2° à l'état de précipité floconneux par l'action du

séléniure de sodium dissous sur l'acétate de zinc dissous : ces deux corps présentent d'ailleurs la même composition et renferment un équivalent de zinc pour un équivalent de sélénium. Ils sont complètement blancs si la précipitation est faite en l'absence d'oxygène : il suffit de quelques traces de ce corps pour que le précipité se colore en rouge. L'un et l'autre de ces précipités sont fort difficiles à recueillir, et il ne m'a pas été possible de les dessécher complètement.

2. *Séléniure de zinc précipité par l'acide sélénhydrique.* — J'ai déterminé la chaleur de formation de ce composé en faisant agir $2^{gr},673$ et $1^{gr},372$ d'acide sélénhydrique gazeux sur une dissolution d'acétate de zinc ($1^{éq} = 4^{lit}$); j'ai obtenu vers 19°, par équivalent de séléniure,

$$+11^{Cal},48, \quad +11^{Cal},84. \qquad \text{Moyenne...} \; +11^{Cal},66$$

La chaleur de formation de ce séléniure se calculera à l'aide des deux cycles suivants :

État initial : Zn sol., Se métallique, H gaz, O gaz, $C^4H^4O^4$ diss.
État final : ZnSe précipité, HO liquide, $C^4H^4O^4$ dissous.

Premier cycle.

	Cal
Zn sol. + O gaz = ZnO anhydre	+43,20
ZnO sol. + $C^4H^4O^4$ diss. = $C^4H^3ZnO^4$ diss. + HO	+ 8,92
H gaz + Se métallique = HSe gaz	−12,28
$C^4H^3ZnO^4$ dis. + HSe gaz = ZnSe préc. + $C^4H^4O^4$ dis.	+11,66
Somme	+51,50

Deuxième cycle.

Zn sol. + Se métallique = ZnSe précipité cristallin.	x
H gaz + O gaz = HO liquide	$+34^{Cal},5$
Somme	$x + 34^{Cal},5$

d'où

$$x = 51^{Cal},50 - 34^{Cal},5 = +17^{Cal},00.$$

3. *Séléniure de zinc précipité par le séléniure de sodium (précipité floconneux.)* — J'ai obtenu la chaleur de

formation de ce corps en traitant une solution d'acétate de zinc ($1^{\text{éq}} = 10^{\text{lit}}$) par une solution de séléniure de sodium au même titre. Deux déterminations, faites vers 19°, m'ont donné par équivalent de séléniure

$$+16^{\text{Cal}},00, \quad +16^{\text{Cal}},72. \qquad \text{Moyenne...} \ +16^{\text{Cal}},36$$

On peut en déduire la chaleur de formation du séléniure de zinc précipité floconneux à partir des éléments.

État initial : Zn sol., Se métallique, Na sol., O gaz, $C^4H^4O^4$ diss.
État final : ZnSe précipité, $C^4H^3NaO^4$ diss., HO liq.

Premier cycle.

Zn sol. + Se métall. = ZnSe précipité floconneux..	x
Na sol., + O gaz + $C^4H^4O^4$ + Aq = $C^4H^3NaO^4$ dis. + HO liquide..............................	$+91^{\text{Cal}},14$
Somme.............	$x + 91^{\text{Cal}},14$

Deuxième cycle.

	Cal
Zn + O gaz = ZnO solide..........................	+ 43,20
ZnO sol. + $C^4H^4O^4$ + Aq = C^4H^3ZnO diss. + HO liq.	+ 8,92
Na sol. + Se métallique + Aq = NaSe dissous........	+ 39,18
$C^4H^3ZnO^4$ dissous + Na Se dissous = ZnSe précipité floconneux + $C^4H^3NaO^4$ diss.....................	+ 16,36
Somme...............	+107,56

d'où

$$x = 107^{\text{Cal}},56 - 91^{\text{Cal}},14 = +16^{\text{Cal}},42.$$

La chaleur de formation du séléniure de zinc à partir des éléments pourra donc s'exprimer par les nombres suivants :

	Cal
Zn + Se métallique = ZnSe cristallisé................	+20,2
Zn + Se métallique = ZnSe précipité cristallin........	+17,00
Zn + Se métallique = ZnSe précipité floconneux.......	+16,42

VI. — Séléniures de cadmium.

I. *Séléniure de cadmium cristallisé.* — **1.** Le procédé qui a servi à la préparation du séléniure de zinc permet

d'obtenir le séléniure de cadmium (¹); on obtient ainsi des lames d'un brun foncé à texture cristalline; la composition de ce composé répond à la formule CdSe; j'ai trouvé par l'analyse

		Trouvé.	Calculé.
Cd.........	56,00	58,01	58,7
Se..............	39,40	41,12	41,3
CdSe.......	95,40	99,13	100,0

2. Pour mesurer la chaleur de formation du séléniure de cadmium, j'ai fait dissoudre dans le brome et l'eau de brome $2^{gr},9025$ et $2^{gr},12$ de ce séléniure; j'ai obtenu, vers 16°,

$$+49^{Cal},72, \quad +50^{Cal},28. \qquad \text{Moyenne...} \; +50^{Cal},0$$

par équivalent; on en déduit la chaleur de formation du séléniure de cadmium à l'aide des deux cycles suivants :

État initial : Cd sol., Se métallique, 4Br liquide, 3H gaz, 3O gaz
État final : CdBr dissous, SeO^3, Aq dissous, 3Br diss.

Premier cycle.

	Cal
Cd sol. + Se métallique = CdSe cristallisé	x
3H gaz + 3O gaz + 3HO liquide....................	+103,5
Cd Se cristallisé + 4Br liquide + 3HO liquide + Aq = CdBr diss. + 3HBr diss. + SeO^3, Aq diss.......	+ 50,0
Somme...............	x +153,5

Deuxième cycle.

	Cal
Cd sol. + Br liquide + Aq = CdBr dissous...........	+ 38,50
3H gaz + 3Br liquide + Aq = 3HBr dissous.........	+ 88,50
Se + O^3 gaz + Aq = SeO^3, Aq dissous...............	+ 38,60
Somme..............	+ 165,60

d'où

$$x = 165^{Cal},6 - 153^{Cal},5 = +12^{Cal},1.$$

(¹) LITTLE, *loc. cit.*

II. *Séléniures de cadmium précipités.* — 1. J'ai obtenu deux variétés de séléniure de cadmium : l'une en précipitant la dissolution de sulfate de cadmium par le séléniure de sodium, l'autre en faisant agir l'acide sélénhydrique gazeux sur l'iodure de cadmium. Le premier précipité est d'un noir brun, le second est d'un jaune brunâtre : ni l'un ni l'autre ne présentent d'apparence cristalline ; le séléniure précipité par l'acide sélénhydrique gazeux constitue seulement un précipité plus fin que celui qui est préparé par l'action du séléniure de sodium.

2. Pour mesurer la chaleur de formation de ces séléniures, j'ai fait agir la dissolution de séléniure de sodium ($1^{éq} = 10^{lit}$) sur une dissolution de sulfate de cadmium de même titre. J'ai obtenu par équivalent, vers 18°,

$+20^{Cal},42$, $+20^{Cal},92$, $+20^{Cal},52$. Moyenne... $+20^{Cal},62$

On en déduit la chaleur de formation du séléniure de cadmium à partir des éléments.

État initial : Cd sol., Se métallique, Na sol., O gaz, SO^3.
État final : Cd Se précipité, Na O, SO^3 dissous.

Premier cycle.

Cd solide + Se métallique = Cd Se précipité......	$+x$
Na sol. + O gaz + SO^3 + Aq = Na O, SO^3 dissous..	$+112^{Cal},30$
Somme............	$x+112^{Cal},30$

Deuxième cycle.

	Cal
Cd sol. + O gaz + SO^3 + Aq = Cd O, SO^3 dissous......	+ 63,95
Na sol. + Se métallique + Aq = Na Se dissous........	+ 39,18
Cd O, SO^3 dissous + Na Se dissous = Cd Se précipité + Na O, SO^3 dissous..........................	+ 20,62
Somme...............	+ 123,75

d'où

$$x = 123^{Cal},75 - 112^{Cal},30 = +11^{Cal},45.$$

Autre séléniure précipité. — J'ai fait agir $1^{gr},451$ et $1^{gr},637$ d'acide sélénhydrique gazeux sur une dissolution d'iodure de cadmium; j'ai obtenu, par équivalent de séléniure, vers 20°,

$$+13^{Cal},34, \quad +13^{Cal},80. \qquad \text{Moyenne...} \quad +13^{Cal},57.$$

Les deux cycles suivants permettent de calculer la chaleur de formation de ce séléniure précipité à partir des éléments.

État initial : Cd sol., Se métall., H gaz, I sol.
État final : Cd Se précipité, HI dissous.

Premier cycle.

	Cal
Cd sol. + I solide = Cd I dissous	+ 22,00
H gaz + Se métallique = H Se gaz	− 12,28
Cd I dissous + H Se gaz = Cd Se précipité + HI dissous.	+ 13,57
Somme	+ 23,29

Deuxième cycle.

Cd sol. + Se métallique = Cd Se précipité	x
Aq + H gaz + I solide = HI dissous	$+13^{Cal},2$
Somme	$x+13^{Cal},2$

d'où

$$x = 23^{Cal},29 - 13^{Cal},20,$$
$$x = +10^{Cal},09.$$

Les *chaleurs de formation des séléniures de cadmium sous les divers états* de ce corps seront

	Cal
Cd + Se métallique = Cd Se cristallisé	+ 12,10
Cd + Se métallique = Cd Se précipité	+ 11,45
Cd + Se métallique = Cd Se précipité	+ 10,09

VII. — Séléniures de cuivre.

I. *Séléniure de cuivre cristallisé.* — 1. J'ai préparé un séléniure de cuivre identique à celui qui a été décrit par M. Margottet; je l'ai obtenu par l'action des vapeurs de

sélénium sur le cuivre chauffé dans un courant d'azote; les cristaux que j'ai obtenus sont assez brillants; ils sont inaltérables à l'air et présentent la composition suivante :

		Trouvé.	Calculé.
Cu^2.......	63,5	61,20	61,71
Se........	39,4	37,79	38,29
Cu^2Se.....	102,9	98,99	100,00

2. J'ai déterminé la chaleur de formation du séléniure de cuivre en dissolvant $1^{gr},3695$ et $1^{gr},5415$ de ce composé dans le brome et l'eau de brome; j'ai obtenu par équivalent, vers 16°,

$$+56^{Cal},51, \quad +55^{Cal},75. \qquad \text{Moyenne...} \; +56^{Cal},18$$

Les deux cycles suivants nous permettent de calculer la chaleur de formation du séléniure de cuivre à partir des éléments.

État initial : Cu^2 sol, Se métallique, 5 Br liq., 3 H gaz, 3 O gaz.
État final : Cu^2Br^2, SeO^3, Aq diss., 3 H Br diss.

Premier cycle.

	Cal
Cu^2 solide + Se métallique = Cu^2Se cristallisé......	x
3 H gaz + 3 O gaz = 3 HO liquide..................	+103,50
Cu^2Se cristallisé + 5 Br liquide + 3 HO liquide + Aq = Cu^2Br^2 dissous + SeO^3, Aq dissous + 3 H Br dissous....................................	+ 56,18
Somme..............	x + 159,68

Deuxième cycle.

	Cal
Cu^2 sol. + 2 Br liquide = Cu^2Br^2 diss.................	+ 43,0
Se métallique + O^3 gaz + Aq = SeO^3, Aq dissous......	+ 38,6
Aq + 3 H gaz + 3 Br liquide = 3 H Br dissous..........	+ 88,5
Somme................	+ 170,1

d'où

$$x = 170^{Cal},1 - 159^{Cal},68$$
$$x = 10^{Cal},42$$

II. *Séléniure de cuivre précipité.* — 1. On obtient facilement le séléniure de cuivre précipité par l'action de l'acide sélénhydrique gazeux sur une dissolution d'acétate de cuivre; le précipité obtenu est noir; il présente la composition suivante :

		Trouvé.	Calculé.
Cu........	31,75	44,01	44,62
Se........	39,40	54,97	55,38
Cu Se.....	71,15	98,98	100,00

2. Pour mesurer la chaleur de formation de ce composé à partir des éléments, j'ai fait dissoudre dans la fiole calorimétrique renfermant une solution d'acétate de cuivre ($1^{éq} = 4^{lit}$) de $1^{gr},332$ à $1^{gr},144$ d'acide sélénhydrique gazeux. J'ai obtenu, par équivalent, vers 17°,

$+26^{Cal},29$, $+25^{Cal},87$, $+25^{Cal},91$. Moyenne... $+25^{Cal},99$

La chaleur de formation du séléniure de cuivre précipité, à partir des éléments, se déduira des deux cycles suivants :

État initial : Cu sol., Se métallique, H gaz, O gaz, $C^4H^4O^4$ diss.
État final : Cu Se précipité, HO liquide, $C^4H^4O^4$ dissous.

Premier cycle.

	Cal
Cu + O gaz = Cu O solide............................	+ 19,20
Cu O sol. + $C^4H^4O^4$ + Aq = $C^4H^3CuO^4$ diss. + HO liq.	+ 6,44
H gaz + Se métallique = H Se gaz...................	− 12,28
$C^4H^3CuO^4$ diss. + H Se gaz = Cu Se préc. + $C^4H^4O^4$ diss.	+ 25,99
Somme.................	+ 39,35

Deuxième cycle.

Cu solide + Se métallique = Cu Se précipité........	x
H gaz + O gaz = HO liquide......................	$+34^{Cal},5$
Somme..............	$x + 34^{Cal},5$

d'où

$$x = 39^{Cal},35 - 34^{Cal},5 = +4^{Cal},85.$$

Les *chaleurs de formation des séléniures de cuivre à partir des éléments* sont donc

Cu^2+ Se métallique = Cu^2 Se cristallisé..... + $10^{Cal},42$
Cu + Se métallique = Cu Se précipité..... + $4^{Cal},85$

VIII. — Séléniures de thallium.

I. *Séléniure de thallium cristallisé.*—1. Ce composé n'a pas été décrit ; on l'obtient cependant avec la plus grande facilité; il suffit de fondre le sélénium et le thallium dans un courant d'hydrogène : la combinaison s'effectue avec incandescence; par refroidissement lent on obtient de longues aiguilles dont l'aspect rappelle celles du séléniure d'antimoine. L'excès de sélénium se volatilise.

J'ai dosé le sélénium dans ce composé à l'état de séléniate de baryte; le thallium a été dosé à l'état de chlorure; il renferme $1^{éq}$ de thallium pour $1^{éq}$ de sélénium.

		Trouvé.	Calculé.
Tl.........	204,0	83,01	83,81
Se.........	39,4	16,06	16,19
Tl Se......	243,4	99,07	100,00

2. Ce séléniure réduit en poudre se dissout très rapidement dans le brome et l'eau de brome; j'ai opéré sur $1^{gr},697$ et $2^{gr},469$ de séléniure et 600^{cc} d'eau de brome vers 20°; j'ai obtenu, par équivalent,

+ $71^{Cal},38$, + $72^{Cal},10$. Moyenne... + $71^{Cal},74$

J'ai tenté de déterminer la chaleur de combinaison du bromure de thallium et du brome; cette quantité est négligeable dans le calcul, les résultats étant voisins de + $0^{Cal},02$.

Tl + Br^3 liq. + Br liq. = Tl Br^4 diss. + Br.. + $0^{Cal},02$

Nous pourrons donc calculer la chaleur de formation du séléniure de thallium cristallisé à partir des éléments.

État initial : Tl sol. Se métallique, 6 Br liquide, 3 H gaz, 3 O gaz.
État final : $TlBr^3$ diss., SeO^3, Aq diss., 3 H Br diss.

Premier cycle.

Tl sol. + Se métallique = Tl Se solide.............	x
H^3 gaz + O^3 gaz = 3 HO liquide....................	+103,50
Tl Se crist. + 6 Br liq. + 3 HO + Aq = Tl Br^3 diss. + Se O^3 Aq diss. + 3 H Br diss....................	+ 71,74
Somme..............	x + 175,24

Deuxième cycle.

	Cal
Tl + Br^3 liquide = Tl Br^3 dissous..................	+ 57,3
3 H gaz + 3 Br liq. = 3 H Br dissous..................	+ 88,5
Se + O^3 gaz + Aq = Se O^3, Aq dissous................	+ 38,6
Somme...............	+ 184,10

d'où

$$x = 184^{\text{Cal}},10 - 175^{\text{Cal}},24 = +8^{\text{Cal}},86.$$

II. *Séléniure de thallium précipité.* — M. Kühlmann [1] a obtenu ce séléniure en faisant agir l'acide sélénhydrique sur une dissolution d'un sel de thallium; c'est un précipité d'un noir bleuâtre. Lorsqu'il est complètement sec, il prend l'éclat métallique sous le brunissoir : il est insoluble dans l'eau. Si l'on fait passer de l'acide sélénhydrique gazeux dans une dissolution renfermant un sel de protoxyde de thallium, le précipité se dépose immédiatement tant que la dissolution métallique est en excès et la liqueur reste limpide; il suffit d'une très faible trace d'acide sélénhydrique libre pour que la liqueur se trouble immédiatement : le précipité ne se dépose alors qu'après un temps assez long.

2. J'ai fait agir $2^{\text{gr}},366$ et $1^{\text{gr}},378$ d'acide sélénhydrique sur une dissolution d'acétate de thallium ($1^{\text{éq}} = 8^{\text{lit}}$); j'ai obtenu par équivalent, vers 20°,

$$+20^{\text{Cal}},26, \quad +20^{\text{Cal}},94. \qquad \text{Moyenne...} \; +20^{\text{Cal}},60$$

[1] *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. I, p. 330.

Les deux cycles suivants permettront de calculer la chaleur de formation de ce séléniure :

État initial : Tl sol. Se métallique, H gaz, O gaz, $C^4H^4O^4$ dissous.
État final : Tl Se précipité, HO liquide, $C^4H^4O^4$ dissous.

Premier cycle.

	Cal
Tl sol. + O gaz = Tl O dissous........................	+ 20,00
Tl O diss. + $C^4H^4O^4$ dissous + Aq. = $C^4H^3TlO^4$ dissous + HO liq........................	+ 13,54
H gaz + Se métallique = H Se gaz....................	— 12,28
$C^4H^3TlO^4$ diss. + H Se gaz = Tl Se préc. + $C^4H^4O^4$ diss.	+ 20,60
Somme...............	+ 41,85

Deuxième cycle.

Tl sol. + Se métallique = Tl Se précipité...........	+ x
H gaz + O gaz = HO liquide.......................	+ $34^{Cal},5$
Somme.............	$x + 34^{Cal},5$

d'où

$$x = 41^{Cal},86 - 34^{Cal},5 = +7^{Cal},36.$$

Les chaleurs de formation des séléniures de thallium à partir des éléments sont donc :

Tl + Se métallique = Tl Se cristallisé....	+ $8^{Cal},86$
Tl + Se métallique = Tl Se précipité	+ $7^{Cal},36$

IX. — Séléniures de plomb.

I. *Séléniure de plomb cristallisé.*—**1.** On fait fondre en proportions équivalentes du plomb et du sélénium dans un courant d'hydrogène, le séléniure de plomb se sublime au rouge vif et se dépose à l'état cristallisé sur les parois froides du tube. L'analyse de ce composé m'a donné :

		Trouvé.	Calculé.
Pb........	103,46	71,60	72,81
Se.........	49,00	27,39	27,59
Pb Se......	152,46	99,29	100,00

L'analyse a été faite en traitant par le brome et l'eau de brome le séléniure réduit en poudre très fine ; la liqueur a

été additionnée d'alcool pour précipiter tout le séléniate de plomb.

2. Je me suis assuré que l'acide bromhydrique en présence du brome n'exerce pas d'action thermique sensible sur le séléniate de plomb; les liqueurs sont très étendues dans les conditions de l'expérience; j'ai constaté qu'il n'y avait pas de chaleur dégagée.

J'ai dissous $0^{gr},651$ et $2^{gr},386$ de séléniure de plomb réduit en poudre impalpable dans 600^{cc} d'eau de brome additionnée de brome. J'ai obtenu par équivalent de séléniure, vers 18°,

$+46^{Cal},17$, $+45^{Cal},93$. Moyenne... $+46^{Cal},05$

La chaleur de formation du séléniure de plomb se déduira des deux cycles suivants :

État initial : Pb sol., Se métallique, 4 Br liquide, 4 H gaz, 4 O gaz.
État final : PbO, SeO^3 précipité, 4 HBr dissous.

Premier cycle.

	Cal
Pb sol + Se métallique = PbSe crist.	x
4 H gaz + 4 O gaz = 4 HO liquide	+ 138,00
PbSe cristallisé. + 4 Br liquide + 4 HO liquide + Aq = PbO, SeO^3 précipité + 4 HBr diss. + Aq	+ 46,05
Somme	x + 184,05

Deuxième cycle.

	Cal
Pb sol. + O gaz = PbO sol	+ 25,50
Se mét. + O^3 + Aq = SeO^3 Aq diss	+ 38,60
PbO sol. + SeO^3, Aq diss. = PbO SeO^3 précipité + Aq.	+ 9,83
4 H gaz + 4 Br liquide = 4 HBr diss	+ 118,00
Somme	+ 191,93

d'où

$$x = 191^{Cal},93 - 184^{Cal},05 = +7^{Cal},88.$$

II. *Séléniure précipité.* — 1. Ce séléniure a été décrit par Berzélius; la réaction qui permet de l'obtenir offre l'un des meilleurs moyens de doser l'acide sélénhydrique soit par pesées, soit par mesures volumétriques. Ce corps est

complètement insoluble dans l'eau, inaltérable à l'air au-dessous de 100°.

2. J'ai déterminé sa chaleur de formation en faisant dissoudre l'acide sélénhydrique gazeux dans une dissolution étendue d'acétate de plomb renfermé dans la fiole calorimétrique. Deux expériences faites sur $1^{gr},133$ et $2^{gr},728$ d'acide sélénhydrique ont donné, par équivalent, vers 19°,

$$+20^{Cal},40, \quad +19^{Cal},72. \qquad \text{Moyenne...} \; +20^{Cal},06$$

Cette donnée permet de calculer la chaleur de formation du séléniure de plomb à partir des éléments :

État initial : Pb solide, Se métallique, H gaz, O gaz, $C^4H^4O^4$ diss.,
État final : Pb Se précipité, HO liquide, $C^4H^4O^4$ dissous.

Premier cycle.

	Cal
Pb solide + O solide = Pb O solide..................	+25,50
Pb O solide + $C^4H^4O^4$ diss. = $C^4H^3PbO^4$ dis. + HO...	+ 7,70
H gaz + Se métallique = H Se gaz....................	—12,28
$C^4H^3PbO^4$ + HSe gaz = Pb Se préc. + $C^4H^4O^4$ diss....	+20,06
Somme...............	+40,98

Deuxième cycle.

Pb solide + Se métallique = Pb Se précipité........	x
H gaz + O gaz = HO liquide......................	$+34^{Cal},5$
Somme..............	$x+34^{Cal},5$

d'où

$$x = 40^{Cal},98 - 34^{Cal},5 = 6^{Cal},48,$$

par conséquent

Pb sol. + Se métallique = Pb Se crist.........	$+7^{Cal},88$
Pb sol. + Se métallique = Pb Se préc........	$+6^{Cal},48$

X. — Séléniures de mercure.

1° *Séléniure de mercure cristallisé.* — 1. Berzélius admettait l'existence de deux séléniures de mercure; les expériences plus récentes de M. Margottet ont montré

qu'on n'obtient qu'un seul séléniure de mercure par l'action du sélénium *vitreux* sur le mercure à la température ordinaire; en chauffant le produit obtenu dans un courant de gaz inerte, on obtient un enduit cristallin constitué par du séléniure de mercure.

L'analyse de ce composé m'a donné les résultats suivants :

		Trouvé.	Calculé.
Hg........	100,0	71,08	71,74
Se........	39,4	28,11	82,26
HgSe.....	139,4	99,19	100,00

2. Le brome et l'eau de brome donnent avec le séléniure de mercure du bromure de mercure dissous et de l'acide sélénique. J'ai mesuré la chaleur dégagée dans cette réaction. Deux expériences faites sur $1^{gr},063$ et $2^{gr},1945$ de séléniure de mercure, placés dans la fiole calorimétrique avec 600^{cc} d'eau de brome et de brome, ont dégagé par équivalent

$+37^{Cal},77$, $+38^{Cal},33$. Moyenne... $+38^{Cal},00$

On peut calculer avec cette donnée la chaleur de formation du séléniure de mercure à partir des éléments,

État initial : Hg, Se métallique, 4 Br liq., 3 H gaz, 3 O gaz,
État final : Hg Br diss., Se O^3 Aq diss. 3 H Br diss.

Premier cycle.

Hg + Se métallique = Hg Se cristallisé	x
3 H gaz + 3 O gaz = 3 HO liquide	103,5
Hg Se crist. + 4 Br liq. + 3 HO liq. + Aq = Hg Br dissous + Se O^3 Aq + 3 H Br	+ 38,0
Somme	x + 141,5

Deuxième cycle.

	Cal
Hg + Br liquide = Hg Br dissous	+24,25
3 H gaz + 3 Br liq. = 3 H Br dissous	+88,50
Se métallique + O^3 + Aq = Se O^3, Aq dissous.	+38,60
Somme	+151,35

d'où

$$x = 151^{Cal},35 - 141^{Cal},50 = +9^{Cal},85.$$

2° *Séléniure précipité.* — J'ai tenté de préparer, à l'aide du sélénium et du mercure, des composés analogues aux divers sulfures de mercure; je n'ai obtenu aucun résultat. Le seul séléniure de mercure que j'aie réussi à obtenir a été préparé en traitant la dissolution de bichlorure de mercure par le séléniure de sodium dissous dans l'eau. Il se forme un précipité d'un noir brun, très dense, présentant la composition du séléniure de mercure cristallisé.

2. La chaleur qui se dégage dans la réaction du séléniure de sodium agissant sur le bichlorure de mercure a été mesurée dans trois expériences faites vers 15° à l'aide de dissolutions équivalentes ($1^{éq} = 10^{lit}$); j'ai obtenu par équivalent

$$+35^{Cal},01, \quad +35^{Cal},43. \qquad \text{Moyenne...} \quad +35^{Cal},22$$

La chaleur de formation du séléniure de mercure à partir des éléments se déduira de cette donnée.

État initial : Hg, Se métallique, Na sol., Cl gaz, Aq,
État final : Hg Se précipité, Na Cl diss.

Premier cycle.

Hg + Se mét. = Hg Se précipité....................	x
Na sol. + Cl gaz = Na Cl dissous....................	$+96^{Cal},2$
Somme.............	$x + 96^{Cal},2$

Deuxième cycle.

	Cal
Hg + Cl gaz = Hg Cl dissous........................	+29,80
Na sol. + Se métall. + Aq = Na Se diss................	+39,18
Hg Cl diss. + Na Se diss. = Na Cl diss. + Hg Se précipité.	+35,22
Somme.............	+104,20

d'où

$$x = 104^{Cal},20 - 96^{Cal},2 = 8^{Cal},00;$$

par conséquent

Hg + Se métallique = Hg Se crist...........	$+9^{Cal},85$
Hg + Se métallique = Hg Se précipité.......	$+8^{Cal},0$

XI. — Séléniures d'argent.

I. *Séléniure d'argent cristallisé.* — 1. On obtient ce séléniure très bien cristallisé en faisant passer des vapeurs de sélénium diluées dans l'azote sur de l'argent maintenu au rouge naissant. M. Margottet ([1]) a montré l'action remarquable exercée par l'hydrogène au rouge sombre sur ce composé : on obtient ainsi l'argent *filiforme*.

L'analyse m'a donné les résultats suivants :

		Trouvé.	Calculé.
Ag.........	107,93	72,85	73,24
Se.........	39,40	26,04	26,76
AgSe.......	147,33	98,99	100,00

L'argent a été dosé à l'état de bromure, le sélénium à l'état de séléniate de baryte.

2. Le séléniure d'argent est attaqué par le brome. Pour que la réaction puisse se prêter aux mesures calorimétriques, ce composé doit être réduit en poudre très fine : c'est là une opération très longue à effectuer, le séléniure d'argent étant assez mou pour s'aplatir sous le choc du pilon : on peut cependant avec un peu de patience le réduire en poudre.

Dans la réaction du brome sur le séléniure d'argent, on obtient la variété de bromure d'argent que l'on désigne quelquefois sous le nom de bromure *vert* ou *grenu :* c'est un précipité cristallin.

Deux expériences, faites sur $2^{gr},580$ et $2^{gr},619$ de séléniure d'argent et 600^{cc} d'eau de brome mélangé de brome, ont donné par équivalent, vers 20°,

$$+44^{Cal},90, \quad +44^{Cal},50. \qquad \text{Moyenne...} \ +44^{Cal},7$$

La chaleur de formation du séléniure d'argent cristal-

([1]) *Loc. cit.*

lisé, à partir des éléments, se déduira des deux cycles suivants :

État initial : Ag, Se métallique, 4 Br liquide, 3 H gaz, 3 O gaz.
État final : Ag Br précipité, SeO^3 Aq dissous, 3 H Br diss.

Premier cycle.

	C
Ag + Se = Ag Se cristallisé........................	x
3 H gaz + 3 O gaz = 3 HO liquide....................	+ 103,5
Ag Se cristall. + 3 HO liq. + 4 Br liq. = Ag Br précip. + 3 H Br diss. + SeO^3 Aq diss.	+ 44,7
Somme..............	x + 148,2

Deuxième cycle.

	Cal
Ag sol. + Br liquide = Ag Br précipité..............	+ 23,7
3 H gaz + 3 Br liquide + Aq = 3 H Br dissous..........	+ 88,5
Se + O^3 + Aq = SeO^3 Aq dissous....................	+ 38,6
Somme................	+ 150,8

$$x = + 150^{Cal},8 - 148^{Cal},2$$
$$x = + 2^{Cal},6.$$

II. *Séléniure d'argent précipité.* — 1. Les dissolutions des sels d'argent sont précipitées par l'acide sélénhydrique; j'ai préparé par l'acétate d'argent en solution et l'acide sélénhydrique le séléniure d'argent précipité. C'est une poudre d'un noir gris, insoluble dans les acides, inaltérable à l'air au-dessous de 100°. Lorsque cette poudre est sèche, elle prend l'éclat métallique sous le brunissoir. Le précipité de séléniure d'argent est très facilement réduit au rouge sombre par l'hydrogène; l'argent obtenu est en masse grisâtre.

2. J'ai mesuré la chaleur qui se dégage lorsqu'on fait agir l'acide sélénhydrique gazeux sur la dissolution d'acétate d'argent. Trois expériences faites avec des quantités d'acide sélénhydrique variant de $0^{gr},452$ à $1^{gr},784$ m'ont donné par équivalent, vers 19°,

$+ 39^{Cal},37$, $+ 39^{Cal},83$, $+ 39^{Cal},54$. Moyenne... $39^{Cal},58$

La chaleur de formation du séléniure d'argent précipité, à partir des éléments, s'obtiendra à l'aide de deux cycles.

État initial : Ag sol., Se métallique, H gaz, O gaz, $C^4H^4O^4$ diss.
État final : Ag Se précipité, HO liquide, $C^4H^4O^4$ dissous.

Premier cycle.

	Cal
Ag + O gaz = AgO solide	+ 3,50
AgO sol. + $C^4H^4O^4$ diss. = C^4H^3AgO diss. + HO ...	+ 4,94
H gaz + Se métallique = H Se gaz	−12,28
$C^4H^3AgO^4$ diss. + H Se gaz = Ag Se préc. + $C^4H^4O^4$ diss.	+39,58
Somme	+35,74

Deuxième cycle.

Ag + Se métallique = Ag Se précipité	x
H + O = HO liquide	+ $34^{Cal},5$
Somme	$x + 34^{Cal},5$

d'où

$$x + 34^{Cal},5 = + 35^{Cal},74,$$
$$x = + 1^{Cal},24.$$

Les *chaleurs de formation du séléniure d'argent, à partir des éléments,* seront donc

Ag + Se métallique = Ag Se précipité	+ $1^{Cal},24$
Ag + Se métallique = Ag Se cristallisé	+ $2^{Cal},60$

On peut remarquer que la chaleur de formation des séléniures cristallisés est *toujours* supérieure à celle des séléniures amorphes, d'une quantité variant de + $3^{Cal},78$ à $0^{Cal},65$. De plus, la chaleur de formation des séléniures préparés à haute température est égale ou légèrement inférieure à celle des sulfures précipités correspondants.

CONCLUSIONS.

1° J'ai mesuré la chaleur de transformation du sélénium vitreux et du sélénium amorphe en sélénium métallique et démontré l'identité des deux premiers.

2° J'ai déterminé, à l'aide de trois méthodes différentes, la chaleur de formation de l'acide sélénhydrique, à partir des éléments.

3° J'ai fait connaître le procédé général de préparation des séléniures alcalins, corps inconnus jusqu'à présent; j'ai obtenu ces séléniures bien cristallisés, complètement purs; j'ai fixé la formule de ces composés et j'ai déterminé leur chaleur de dissolution.

4° J'ai préparé les séléniures alcalino-terreux anhydres à l'état de pureté.

5° J'ai fait connaître la chaleur de formation des séléniures alcalins et alcalino-terreux, à partir des éléments.

6° Les séléniures cristallisés préparés à haute température avaient fait l'objet de recherches cristallographiques; j'ai mesuré les chaleurs de formation des séléniures cristallisés et des séléniures amorphes à partir des éléments.

7° Cette étude m'a montré que la chaleur de formation des séléniures précipités est inférieure à celle des séléniures cristallisés : la formation de ces derniers dégage des quantités de chaleur qui, en général, diffèrent peu de celles que donnent les sulfures précipités correspondants.

8° Des conclusions thermiques constituent une partie de ces travaux; les Tableaux suivants résument un certain nombre des résultats trouvés :

I. — *Chaleur de transformation du sélénium.*

Se vitreux = Se métallique + $2^{Cal},84$.
Se amorphe précipité de l'acide sélénieux = Se vitreux.
Se précipité des séléniures = Se métallique.

II. — *Chaleur de formation de l'acide sélénhydrique à partir des éléments.*

$$\left\{\begin{array}{l} \text{H gaz} + \text{Se métall.} = \text{H Se gaz} - 12^{\text{Cal}},28, \\ \text{H gaz} + \text{Se vitreux} = \text{H Se gaz} - 9^{\text{Cal}},45. \end{array}\right.$$

III. — *Chaleur de formation des séléniures* (Se métallique).

	Solide.	Dissous.
{ Az gaz + H^5 gaz + Se = Az H^5 Se sol.	+ 17,51	»
{ Az H^3 gaz + H^2Se^2 = Az H^5 Se sol...	+ 29,87	»
Li + Se = Li Se sol...............	+ 39,63	+ 44,96
Na + Se = Na Se..................	+ 29,87	+ 39,18
K + Se = K Se....................	+ 39,71	+ 44,9
Ca + Se = Ca Se..................	+ 29,45	
Sr + Se = Sr Se..................	+ 34,03	
Ba + Se = Ba Se..................	+ (z — 31,20)	»
{ Fe + Se = Fe Se crist............	+ 9,22	»
{ Fe + Se = Fe précipité...........	+ 7,81	»
{ Mn + Se = Mn Se crist............	+ 15,32	»
{ Mn + Se = Mn Se précipité........	+ 13,75	»
{ Co + Se = Co Se crist............	+ 9,44	»
{ Co + Se = Co Se préc.............	+ 7,60	»
{ Ni + Se = Ni Se crist............	+ 9,21	»
{ Ni + Se = Ni Se préc.............	+ 7,20	»
{ Zn + Se = Zn Se cristallisé........	+ 20,2	»
{ Zn + Se = Zn Se préc. crist........	+ 17,0	»
{ Zn + Se = Zn Se préc. floconneux..	+ 16,42	»
{ Cd + Se = Cd Se crist............	+ 12,1	»
{ Cd + Se = Cd Se préc. noir........	+ 11,45	»
{ Cd + Se = Cd Se préc. brun.......	+ 10,09	»
{ Cu^2 + Se = Cu^2 Se crist............	+ 10,42	»
{ Cu + Se = Cu Se préc.............	+ 4,85	»
{ Tl + Se = Tl Se crist............	+ 8,86	»
{ Tl + Se = Tl Se préc.............	+ 7,36	»
{ Pb + Se = Pb Se crist............	+ 7,88	»
{ Pb + Se = Pb Se préc.............	+ 6,48	»
{ Hg + Se = Hg Se crist............	+ 9,85	»
{ Hg + Se = Hg Se préc.............	+ 8,00	»
{ Ag + Se = Ag Se crist............	+ 2,60	»
{ Ag + Se = Ag Se préc.............	+ 1,24	»

IV. — *Chaleurs de dissolution* (de 11° à 20°).

Composé.	Équivalent.	Chaleur de dissolution.
H Se	40,4	+ 4,63
Li Se	46,4	+ 5,33
Li Se, 9HO	127,4	— 6,10
Na Se	95,6	+ 9,31
Na Se, 16HO	206,4	— 11,00
Na Se, 9HO	143,4	— 5,29
Na Se, 4,5 HO	102,9	+ 3,93
K Se	78,4	+ 4,27
K Se, 19 HO	249,4	— 14,65
K Se, 14HO	204,4	— 10,22
K Se, 9HO	159,4	— 9,60

SUR LA FORMATION DES TERRES NITRÉES DANS LES RÉGIONS TROPICALES;

PAR MM. A. MUNTZ ET V. MARCANO.

On trouve fréquemment, dans les pays intertropicaux, des terres nitrées, incomparablement plus riches en nitrates que les sols les plus fertiles de nos contrées. Les voyageurs qui ont parcouru les régions équatoriales, et particulièrement A. de Humboldt et M. Boussingault, ont attiré l'attention sur les terres nitrées de l'Amérique du Sud.

Les phénomènes de la nitrification se manifestent avec une énergie exceptionnelle dans ces régions; c'est là qu'on trouve réunies les conditions les plus favorables, principalement les matières organiques azotées, guanos, etc., et une température élevée. On y rencontre aussi, en permanence pour ainsi dire, les phénomènes électriques qui

opèrent, aux dépens des éléments de l'air, la combinaison de l'oxygène et de l'azote. Aussi trouvons-nous là des quantités énormes de nitrates existant soit à l'état de gisements, soit à l'état disséminé dans les terres.

L'origine des nitrates si abondamment répandus au voisinage de l'équateur a été souvent discutée; elle a été attribuée, tantôt à l'action de l'électricité atmosphérique, produisant les nitrates ou nitrites qui sont amenés au sol par les pluies, tantôt à l'oxydation des résidus animaux, guanos, etc., tantôt aussi à ces deux causes réunies.

Quoiqu'il semble généralement admis aujourd'hui, sans preuve cependant, que la nitrification des résidus animaux est la source principale de ces nitrates, on attribue souvent encore une influence immédiate et prépondérante à l'électricité atmosphérique.

Nous avons entrepris sur ce sujet une série de recherches pour étudier sous les tropiques les phénomènes de la nitrification. L'un de nous, parcourant ces régions, a pu examiner un grand nombre de localités où les nitrates sont abondants, en déterminer les conditions physiques et géologiques et prélever de nombreux échantillons, dont l'examen constitue la base de ce travail.

Toutes ces recherches se rapportent au Vénézuéla, dans l'Amérique du Sud, situé au 10e degré de latitude nord et dont le climat tropical est caractérisé par les faibles variations de la température, l'inégale répartition et la courte durée des pluies, la fréquence et la violence des orages.

Déjà de Humboldt avait signalé la présence abondante de nitrates dans certaines terres de ce pays; M. Boussingault a confirmé et étendu ces observations; les indigènes connaissaient depuis longtemps les points d'où ils pouvaient extraire le nitrate nécessaire à la fabrication de la poudre.

Notre examen a porté sur les terres nitrées proprement dites, d'une richesse exceptionnelle, et il a été étendu à un grand nombre de terres arables prises dans divers endroits de cette région. Nous commençons par l'indication des gisements qui ont été explorés, par l'analyse des échantillons prélevés et par les observations qui y sont relatives.

Les terres nitrées sont surtout abondantes autour des cavernes dont quelques-unes ont été décrites par A. de Humboldt et qui servent de refuge à des oiseaux ou à des chauves-souris. Les déjections de ces animaux, ainsi que leurs cadavres, s'accumulent dans les cavernes et forment de véritables gisements de guano ou de colombine qui débordent et se répandent à l'entour et qui, là où ils se trouvent en contact avec la roche calcaire et où l'accès de l'air est suffisant, nitrifient rapidement sous l'influence de la température élevée de ces climats.

Ce guano est formé presque entièrement de débris d'insectes, écailles d'ailes de papillons, etc., réunis là par millions de mètres cubes. La nitrification graduelle de ce guano s'observe autour de ces grottes; le nitrate rayonne pour ainsi dire tout à l'entour, quelquefois à des distances de plusieurs kilomètres: on saisit donc là, en pleine formation, le gisement de nitrate. C'est toujours en combinaison avec la chaux qu'on y rencontre l'acide nitrique; en certains points, le sol renferme des quantités assez grandes de nitrate pour être converti en une pâte plastique par ce sel déliquescent, dont la proportion s'élève souvent dans la terre à plus de 30 pour 100.

Comme exemple de cette transformation graduelle, nous pouvons citer les chiffres suivants qui se rapportent à la grotte de la Marguerite dont il va être question plus loin. Les résultats sont rapportés à 100 de matière sèche :

	Guano de l'intérieur de la grotte, pour 100.	Terre prise à l'extérieur de la grotte, pour 100.	Terre plus éloignée de la grotte, pour 100.
Azote organique	11,74	2,41	0,80
Acide azotique (combiné à la chaux)..........	0,00	3,03	10,36
Acide phosphorique	3,68	1,15	6,10

On voit l'azote organique disparaître à mesure que la proportion de nitrate augmente.

Nous donnons ci-dessous les principaux résultats de nos analyses :

Terre nitrée prise dans la caverne *la Marguerite*, située près du village appelé *la Miel*. Cette caverne se trouve presque sur le sommet d'une colline calcaire de 160^m de hauteur, qui repose sur les plaines d'Araure, formées par des terrains tertiaire et quaternaire. La caverne occupe toute la largeur de la colline et se continue dans la direction de l'axe de celle-ci par plusieurs galeries, reconnues sur une étendue de 100^m, mais dont on ignore encore la vraie longueur. La terre nitrée présente une épaisseur reconnue de 5^m. La caverne est habitée par des chauves-souris.

La Cordillère, sur une étendue reconnue de 3^{km}, présente six cavernes, dont quelques-unes assez grandes.

On a prélevé un grand nombre d'échantillons, tant à l'intérieur des grottes qu'à l'extérieur. Ces différents échantillons présentent des aspects variés ; les uns pulvérulents, non mélangés de terre, ayant une odeur ammoniacale très prononcée, constituent évidemment les déjections relativement récentes des chauves-souris, qui n'ont pas subi d'autre altération qu'une dessiccation partielle et qu'un commencement de fermentation ammoniacale. Ce produit examiné au microscope est formé en majeure partie de débris d'insectes, parmi lesquels on re-

connaît des élytres, des pattes, des écailles d'ailes de papillons, etc. On y trouve aussi des débris de vertébrés, principalement des os de chauves-souris, dont les cadavres se sont mélangés aux déjections. Ce guano, non mélangé de terre, a la composition suivante :

			Pour 100.
Matière organique azotée et sels ammoniacaux	72,40	contenant azote	9,84
Cendres	9,10	» acide phosph.	3,68
Humidité	18,5		
	100,0		

La proportion de cette substance, qui constitue un guano d'une richesse assez grande, est considérable : elle remplit presque entièrement l'intérieur des cavernes; tout au moins a-t-on pu la trouver aussi loin qu'il a été possible d'y pénétrer, et des sondages effectués à 1^{m} de profondeur ont montré qu'ils occupaient une couche très épaisse. Elle se renouvelle constamment par les déjections des chauves-souris qui peuplent ces cavernes.

Dans quelques endroits se trouvent des alternances de couches, les unes formées par ce guano résultant de déjections animales, les autres constituées par une terre extrêmement riche en nitrate, ce qui ferait penser qu'il y a eu des époques auxquelles le phénomène de la nitrification et celui de l'accumulation des débris animaux ont tour à tour prédominé.

Dans les parties extérieures de la caverne et tout à l'entour, sur une étendue considérable, se trouvent également des terres nitrées dont la richesse varie à l'infini. Les échantillons que nous avons examinés sont mélangés de quantités très variables de matières terreuses, tantôt avec une terre calcaire, accompagnée d'un limon jaunâtre, tantôt avec une roche schisteuse qui s'effrite sous l'influence du nitre formé.

Les terres nitrées sont le résultat de l'oxydation du guano que nous trouvons, en certains endroits, en voie de nitrification au contact de la roche calcaire. Dans ce cas, le nitrate est mélangé de quantités notables de matière organique azotée non encore oxydée.

A mesure qu'on s'éloigne de l'entrée des grottes, cette matière organique devient plus rare, mais elle n'est jamais tout à fait absente. L'une de ces terres, représentant environ la moyenne de celles qui se trouvent à l'extérieur des grottes et se présentant en poudre fine couleur tabac d'Espagne, a été examinée au point de vue de la composition; elle avait une humidité de 13,8 pour 100: 100 parties traitées par l'eau ont donné comme matières solubles:

Acide nitrique.............	7,20
Chaux.....................	10,10
Acide phosphorique........	0,11
» sulfurique...........	0,85
Chlore....................	0,10

Cette solution avait une coloration jaune très prononcée et les acides en précipitaient des flocons de matière organique. C'est cette dernière qui rend soluble une partie de la chaux qu'on trouve dans la dissolution.

Le résidu insoluble dans l'eau contenait, pour 100 de terre employée,

Acide phosphorique........	16,80
Chaux.....................	16,66

Une petite quantité de magnésie.

Il y avait absence complète de carbonate de chaux.

L'azote qui se trouve à l'état de matière organique atteint la proportion de 2,43 pour 100.

Voici le type d'une terre dans laquelle la matière organique est en voie de nitrification en l'absence de carbonate de chaux; la base est donc fournie par le phos-

phate tribasique ou bien par la chaux qui est à l'état de combinaison avec la matière organique ; peut-être aussi le phosphate ammoniaco-magnésien, qui y existe en petite proportion, peut-il remplir le rôle de l'alcali indispensable à la nitrification.

La matière organique de ces terres est extrêmement différente de celle que nous trouvons dans le terreau ; elle est sensiblement soluble dans l'eau et dans l'alcool qu'elle colore en jaune. Les acides ne la précipitent que d'une façon incomplète de ses solutions alcalines et ses caractères la rapprochent beaucoup des matières créniques qu'on trouve dans certaines eaux.

Voici l'analyse d'un certain nombre d'échantillons de terres nitrées prises en différents endroits dans les grottes dont nous venons de parler ou à une faible distance :

Numéros des échantillons.	Acide nitrique p. 100. (Combiné à la chaux.)	Azote organique p. 100.	Acide phosphorique p. 100.	Eau p. 100.	Observations.
1........	0,74	non dosé	non dosé	3,82	schiste
2........	2,02	2,41	1,15	10,28	calcaire
3........	0,23	non dosé	non dosé	non dosée	»
4........	0,04	»	»	»	»
8........	0,70	»	0,42	4,55	schiste
12........	6,91	1,84	6,10	19,50	calcaire
13........	3,31	non dosé	4,93	11,62	»
14........	3,67	0,83	0,54	10,45	»
15........	6,48	1,7	6,98	19,42	»
16........	8,50	0,8	4,73	25,72	»
21........	3,12	non dosé	4,78	22	»
22........	0,79	»	0,80	5,67	»

Nous y joignons l'analyse des terres nitrées prélevées dans d'autres parties du même pays.

Cavernes de Los Morros de San Juan. — Ces cavernes, situées au sud du lac de *Valencia*, entre *Villa de Cura* et *San Juan*, sont formées par du calcaire (Zechstein,

de Humboldt). On y trouve du nitre très fréquemment ; des échantillons de terre que nous avons examinés contiennent pour 100 de terre sèche :

Acide azotique..............	1,9
» phosphorique.........	0,66

Cavernes de El Encantado, à 2 lieues à l'est de Caracas. — Elles sont situées dans le terrain de transition et sont remplies de stalactites ; elles sont encore actuellement habitées par les chauves-souris. Les terres qu'elles renferment contiennent pour 100 de terre sèche :

Acide azotique.............	0,41
» phosphorique........	0,45

Cavernes de Parapara. — L'échantillon a été pris dans l'intérieur d'une petite caverne qui s'ouvre sur les flancs des collines de formation secondaire, situées près du village de même nom ; il a donné à l'analyse, pour 100 de matière sèche :

Acide azotique.............	1,30
» phosphorique........	0,95

D'autres échantillons prélevés dans le voisinage ont donné :

	1.	4.	5.	6.
Acide nitrique.......	4,4	1,82	2,88	2,30
» phosphorique..	2,4	14,85	0,96	1,62
Azote organique.....	»	»	»	0,27
Eau.................	»	»	»	8,30

Cavernes de l'île de Toas. — La terre nitrée remplit ces cavernes qui s'ouvrent à la base de la Cordillère longeant la côte et qui sont habitées par les chauves-souris.

L'échantillon n° 1 a été pris dans le centre de la masse.

L'échantillon n° 2 a été pris dans une caverne, à la superficie du gisement.

	1.	2.
Acide azotique...........	5,40	4,08
Azote organique.........	0,60	1,73
Acide phosphorique......	13,95	10,80
Sulfate de chaux.........	14,34	12,43
Eau.....................	25,5	32,12

Le gisement se trouve dans l'île de Toas, située à l'entrée du lac de *Maracaïbo*, lequel constitue, par ses dimensions, un golfe, mais dont l'eau est douce, à peine un peu saumâtre au moment des grandes marées. L'île présente deux petites cordillères : celle qui se trouve sur la côte est-nord-est de l'île, formée par du calcaire, contient plusieurs cavernes qui paraissent communiquer à l'intérieur. En déblayant ces cavernes on trouve qu'elles sont remplies de terre nitrée formant une couche de plusieurs mètres d'épaisseur, inclinée de 15° sur l'horizon et qui se continue dans la profondeur de la montagne. L'exploration à la pioche et à la pelle a été faite seulement dans deux de ces cavernes, appelées *El Morro* et *El Olivo*. L'échantillon n° 1 a été pris à $2^{m},30$ de profondeur dans *El Morro* et le n° 4 à la surface de la même caverne, mais à l'intérieur. Cette terre contient des pierres calcaires.

L'échantillon n° 5 a été pris dans *El Olivo*, à la surface.

L'échantillon n° 6 a été pris dans *El Olivo*, à 1^{m} de profondeur.

On trouve, à $0^{m},40$ de profondeur, des couches contenant des débris pierreux qui ont la forme d'os de grands mammifères et qui renferment beaucoup de phosphate de chaux. Ces ossements doivent appartenir à des animaux antédiluviens de grandes dimensions. Ici la matière organique azotée ayant servi à la production des nitrates proviendrait donc des résidus laissés par les corps de ces animaux. Dans d'autres gisements de nitrate de chaux, nous avons constaté la présence de ces ossements. Cette observation n'est donc pas isolée.

Voici l'analyse des échantillons pris dans ces différentes cavernes :

Pour 100.	1	2.	4.	5.	6.
Acide azotique.......	4,90	1,94	7,63	4,56	2,12
Azote organique	1,32	1,17	3,70	0,78	0,44
Acide phosphorique..	12,10	2,50	5,76	9,83	11,90
Eau.................	21,60	»	»	»	»

Santa Rosa. — Terre prise sur une colline formée de terrain crétacé et située près de la localité de ce nom, aux environs de *Barquisimeto*.

Nous lui trouvons la composition suivante :

	Pour 100.
Acide nitrique........................	0,43
Azote organique......................	0,11
Acide phosphorique..................	0,26

Nous citons encore, comme exemples de déjections animales en voie de nitrification, deux guanos de chauves-souris pris également dans le territoire du Vénézuéla.

Ce premier recouvre une couche de terre nitrée près de *Maracaïbo*, au sud du lac de *Valencia*. Il est principalement formé d'élitres d'insectes. Il contient, à l'état sec, 7,9 pour 100 d'azote organique; 1,15 d'acide azotique et 3,3 pour 100 d'acide phosphorique.

La terre nitrée sous-jacente contient beaucoup de phosphate.

L'autre guano vient d'une caverne située près de *Villa de Cura;* il se trouve dans un état de décomposition plus avancé et contient déjà de fortes proportions de nitrate. L'azote organique s'y trouve dans la proportion de 1,6 pour 100 et l'acide phosphorique dans celle de 13,7 pour 100, ce qui correspond à 30 pour 100 de phosphate tribasique de chaux.

C'est là un exemple remarquable de la concentration

des phosphates dans le résidu de l'oxydation et du lavage de ces débris organiques.

Nous voyons dans tous ces résultats la transformation graduelle de l'azote organique en nitrate; ce dernier augmente à mesure que les matières animales diminuent. Mais un fait qui est au moins aussi apparent, c'est celui de la coexistence des nitrates et des phosphates. S'il pouvait rester un doute sur l'origine animale du nitre, la présence de l'acide phosphorique, qui se retrouve encore souvent à l'état de débris d'os, suffirait pour le faire disparaître. Cette présence simultanée des nitrates et des phosphates dans les terres nitrées offre le moyen de reconnaître si le nitre s'est formé sur place. En effet, quand il a été enlevé par les eaux et qu'il s'est concentré par évaporation dans un autre endroit, il s'est séparé du phosphate qui l'accompagnait primitivement et qui, insoluble, n'a pas quitté les lieux où il a été originairement déposé.

Ces résultats démontrent que la production du nitrate dans ces terres nitrées a eu lieu aux dépens de la matière azotée animale qu'on voit graduellement nitrifier. On y trouve constamment de notables quantités de phosphate qui constituent une preuve de plus d'une origine animale. Nous pouvons ainsi suivre en quelque sorte pas à pas la transformation de la matière azotée en nitre. Dans quelques-unes de ces terres nitrées, disséminées dans les parties chaudes de l'Amérique du Sud, la matière organique est à un état de transformation trop grand pour qu'on puisse affirmer à première vue son origine animale; souvent même elle a presque complètement disparu; c'est le cas des gisements qui remontent à des époques éloignées et dans lesquelles l'apport des matières nitrifiables a été interrompu depuis un long temps. Mais, dans toutes ces terres, nous trouvons de grandes quantités de phosphate de chaux, derniers témoins d'une vie animale antérieure. Il y a souvent des débris d'os que leur structure fait facilement reconnaître.

L'analogie entre les terres nitrées dont l'origine animale est visible et dans lesquelles la transformation se continue sous nos yeux et les terres nitrées de formation plus ancienne, où la matière organique a été presque entièrement brûlée et où, par suite, la production du nitre est ralentie, permet d'affirmer que des phénomènes identiques leur ont donné naissance.

C'est toujours la matière animale, si riche en azote, qui donne naissance aux accumulations de nitrates. Le plus souvent cette matière est constituée par les déjections d'animaux ailés, oiseaux ou chauves-souris, vivant en société dans des lieux abrités, et dont les cadavres viennent s'ajouter aux excréments. Mais dans quelques cas aussi l'abondance de fragments d'os d'animaux de grande taille fait penser que les corps de ceux-ci ont pu servir à la production des nitrates. Des ossements d'animaux antédiluviens se trouvent fréquemment réunis par grandes masses dans des cavernes; il a donc existé, à une époque déterminée, de la matière organique azotée, qui a pu nitrifier, comme nous voyons sous nos yeux nitrifier des dépôts analogues de formation récente.

Les débris végétaux, tout en s'oxydant de la même manière, contiennent trop peu d'azote pour donner naissance à des accumulations de nitre. Ces débris, contrairement à ce qui a lieu pour les résidus d'animaux, sont, d'ailleurs, rarement réunis en grande quantité dans des endroits plus ou moins abrités, où les eaux pluviales n'ont qu'un accès limité. La décomposition des plantes n'est donc pas une cause de formation des terres dites *nitrées*, qui sont incomparablement plus riches en nitrate que les sols ordinaires.

Examinons comparativement des terres arables ordinaires, prises dans diverses localités du même pays, et dans lesquelles la nitrification s'opère aux dépens des résidus végétaux.

Terre prise à *San Bernardino*, dans une culture de café située à l'est de *Caracas* :

	Pour 100.
Acide nitrique	0,10
Acide phosphorique	0,14

Terre prise dans des terrains labourés situés à *Barata*, près de *Caracas;* sur une étendue de deux lieues on voit sur le champ des traînées blanches qui constituent le produit analysé :

	Pour 100.
Acide nitrique	0,15
Acide phosphorique	0,20

San Bernardino. — Terre arable de la propriété de la *Guia,* faubourg est de *Caracas* (plantation de café) :

	Pour 100.
Acide nitrique	0,12
Acide phosphorique	0,21

Terres prises au nord-est de *Caracas :*

	Pour 100.
Acide nitrique	0,11
Acide phosphorique	0,23

Toutes ces terres se trouvent donc dans les conditions normales des terres arables; elles ne renferment que les quantités de nitrate et de phosphate qu'on trouve fréquemment dans le sol, même dans les pays tempérés.

Dans tous les cas que nous avons pu examiner, soit dans les terres nitrées très riches, soit dans les sols ordinaires, partout en un mot où la nitrification peut être saisie sur le vif, l'acide nitrique se trouve combiné à la chaux. Dans les régions tempérées, il en est de même. Cette base paraît être, à la surface du globe, l'agent alcalin de la transformation des matières azotées en acide azotique. Ce n'est qu'exceptionnellement et dans des con-

ditions toutes spéciales que l'on trouve le nitre à l'état de nitrate de soude ou de potasse.

L'origine animale de ces terres nitrées étant mise hors de doute par les faits relatés plus haut, recherchons par quel mécanisme la matière azotée s'est transformée en nitrate. Nous avons pensé que des ferments organisés ont dû intervenir, comme ils le font dans les sols de nos contrées, et nous avons dirigé les expériences dans ce sens.

Lorsqu'on regarde au microscope ces terres nitrées, on y voit, outre des débris animaux dont nous avons déjà parlé, fragments d'os de petits vertébrés, d'élitres d'insectes, des quantités énormes d'organismes arrondis, tantôt isolés, tantôt accolés, ayant une forme se rapprochant de celle d'un micrococcus. Cet organisme est extrêmement abondant et paraît être le véritable possesseur de ce terrain si riche en éléments nutritifs. Il a la plus grande analogie d'aspect avec l'organisme de la nitrification que nous avons fait connaître, M. Schlœsing et moi, mais il est de dimensions notablement supérieures : son diamètre est 3 ou 4 fois plus grand que celui du ferment nitrique indigène. Aussi avons-nous dû, pour le caractériser, déterminer sa fonction chimique. Dans ce but, on a pris de petits échantillons de ces terres ; par des lavages, on leur a enlevé les nitrates qu'ils renfermaient, en prenant les précautions nécessaires pour éviter toute introduction d'un ferment étranger, et celles aussi qui étaient indispensables pour conserver à cet organisme toute sa vitalité.

De petites quantités de ces terres, entièrement débarrassées de nitrates, ont été introduites dans des milieux stériles qui ont servi de culture à l'organisme nitrificateur. Au bout de quelques semaines, on examinait si dans ce milieu il s'était produit des nitrates. Dans quelques cas, on a obtenu des résultats positifs ; dans d'autres, ils ont été négatifs ; ces derniers s'expliquent par la faible résistance du ferment nitrique à certaines influences,

comme celles de la dessiccation, par exemple; il n'est donc pas étonnant que dans quelques-unes de ces terres, arrivées au laboratoire quelques semaines ou souvent quelques mois après le prélèvement des échantillons, le ferment nitrique ait été tué. Nous n'avons à nous occuper ici que de celles de ces terres dans lesquelles le ferment est resté à l'état vivant.

Dans 50^{cc} du milieu nitrifiable stérilisé et exempt de nitrate, on a semé une petite quantité des diverses terres dont il vient d'être parlé et qui étaient à ce moment débarrassées de nitre; comme point de comparaison, un des ballons n'a pas été ensemencé; l'autre a reçu à l'origine 2 ou 3 gouttes de purin qui apportent en abondance le ferment nitrificateur.

Voici les résultats obtenus, alors que les matières sont restées du 5 novembre 1883 au 2 janvier 1884, dans une étuve chauffée à près de 30°.

	Acide nitrique formé.
	mgr
Ballon stérilisé non ensemencé	0,0
» additionné de la terre nitrée n° 6	59,5
» » 13	0,0
» » 22	22,2
» » de Santa-Rosa	0,0
» guano desséché	0,0
» de purin de vache	6,1

Dans une autre série d'expériences qui a duré du 17 avril au 5 juin 1883 on a eu les résultats suivants :

	Acide nitrique formé.
	mgr
Milieu stérile non ensemencé	0,0
» additionné de terre nitrée de El Olivo	11,2
» » de El Morro	9,1
» » terreau indigène	1,2

Ces résultats montrent que, dans les terres nitrées dans lesquelles le ferment n'a pas été tué, il a agi avec une

énergie beaucoup plus grande, dans des milieux semblables, que le ferment indigène. Mais, en observant ces organismes à la fin de leur fonctionnement, on les trouve presque pareils, comme dimensions, à ceux de nos pays. Dans les terres nitrées des tropiques l'organisme nitrifiant paraît donc être une forme exubérante de celui qui, sous nos climats, accomplit la même fonction. Le milieu exceptionnellement riche, les conditions de température particulièrement avantageuses ont pu contribuer à lui donner des dimensions plus grandes, qui disparaissent dans des milieux moins propices à son développement.

Un fait digne de remarque est que ces organismes peuvent vivre et fonctionner dans un milieu extrêmement riche en nitrate de chaux. Quelques-unes des terres dans lesquelles nous avons retrouvé le ferment nitrique à l'état vivant contenaient 35 pour 100 de nitrate de chaux et ce sel déliquescent formait avec la terre des masses poisseuses et plastiques. Cette propriété du ferment nitrique de vivre dans un milieu aussi riche en nitrate explique pourquoi il peut se produire des gisements dans lesquels le nitre existe en si grande quantité. Dans toutes ces terres, nous rencontrons encore la matière organique azotée en voie de décomposition, et c'est sur elle que le ferment nitrique continue à exercer son action.

Nous attribuons donc à toutes ces accumulations de nitre appelées *terres nitrées* une même origine, la transformation des résidus de la vie animale sous l'influence du ferment de la nitrification.

Il ne paraît pas que l'origine animale des accumulations de nitre dans les pays chauds soit imposée à l'esprit par les données qui avaient été recueillies juqu'à ce jour, puisque l'électricité atmosphérique, dont l'énergie est si grande dans les régions équatoriales, et qui peut opérer, sur le parcours de l'étincelle, la combinaison de l'azote et de l'oxygène, a été fréquemment invoquée comme la cause

directe de la formation des dépôts de nitrate répandus sous les tropiques. Dans cette hypothèse, ces dépôts auraient pour origine la combinaison de l'acide nitrique, produit dans l'air, avec les bases du sol.

Nos observations permettent d'attribuer une origine purement animale à ces nitrates. Leur localisation, la présence constante de grandes quantités de phosphates, celle de l'organisme nitrifiant, enfin la constatation des phénomènes qu'on peut observer dans les dépôts en voie de formation, ne laissent aucune place à l'hypothèse d'une intervention directe de l'électricité.

Mais, si l'électricité atmosphérique n'est pas la cause immédiate de la formation des accumulations du nitre, elle peut, dans une certaine mesure, être regardée comme en étant la cause primitive; car l'acide nitrique formé par les orages fournit de l'azote aux plantes, et celles-ci servent d'aliment aux animaux. Ces derniers concentrent l'azote dans leurs tissus et dans leurs excréments, et les résidus de la vie, réunis en divers points par les habitudes de ces animaux, se transforment en nitre sous l'influence d'un organisme microscopique et peuvent produire ces accumulations, surtout dans des endroits qui ne sont pas exposés aux lavages par les eaux pluviales.

SUR L'EXISTENCE DES ÉLÉMENTS DU SUCRE DE LAIT DANS LES PLANTES;

PAR M. A. MÜNTZ.

Le sucre de lait, que contient en abondance le lait des herbivores, n'a été signalé dans les plantes que très exceptionnellement [1] et, dans l'état actuel de nos con-

[1] G. Bouchardat (dans le fruit du Sapotillier).

naissances, nous ne voyons pas, dans les éléments végétaux, les éléments constitutifs de ce sucre ([1]). Il semblerait donc que ces animaux peuvent, dans la période de lactation, opérer, dans leurs organes mêmes, la formation de ce corps, par une synthèse peu conforme à l'allure générale des transformations de la physiologie animale, qui tendent à ramener à l'état de composés plus simples les matériaux complexes que les végétaux ont élaborés. Si, en effet, nous considérons le sucre de lait au point de vue de sa constitution chimique, nous voyons que sa molécule est relativement complexe; il est bien différent du glucose, que nous ne pouvons pas dédoubler, et il se sépare, sous l'influence d'agents chimiques, en deux substances d'une constitution moléculaire très différente : le galactose et le glucose. Il est important d'insister sur cette différence de leurs molécules fondamentales; le galactose donne par son oxydation de l'acide mucique, le glucose de l'acide saccharique; le galactose, par l'action de l'hydrogène naissant, donne de la dulcite, le glucose de la mannite. Dans l'état actuel de nos connaissances, nous ne pouvons pas concevoir, encore moins réaliser, une transformation de ces deux sucres l'un dans l'autre. Dès l'année 1856, M. Pasteur avait montré la différence qui existe entre le glucose et le produit d'inversion du sucre de lait.

Les plantes fournissent en abondance l'un des constituants du sucre de lait, le glucose, soit en nature, soit à l'état d'amidon, de cellulose, etc., qui donnent naissance à du glucose; mais on n'y a pas encore constaté le galactose ou quelque composé qui puisse lui donner naissance. Nous serions donc conduit à admettre que c'est dans l'organisme animal que se produit la formation du galactose, par une synthèse dont le mécanisme nous échappe complètement.

([1]) Sauf le cas de la galactine, que j'ai signalé à l'origine de ces recherches.

Mais si, en cherchant de plus près dans les plantes, nous y trouvons le galactose libre ou à l'état de combinaison complexe et que nous constations ainsi que les éléments du sucre de lait existent dans l'aliment végétal ingéré, serons-nous en droit d'affirmer que le sucre que nous trouvons dans le lait vient directement de l'union, au sein de l'organisme animal, des molécules fondamentales, glucose et galactose, préexistants dans le fourrage? C'est là une question que je n'aborde pas ici, mais qui entre dans le plan du travail dont j'expose la première Partie.

Je montrerai d'abord que les éléments du sucre de lait que sécrètent les glandes mammaires des herbivores existent en abondance dans les aliments végétaux. Pour le glucose, la démonstration est toute faite, et je ne m'y arrêterai pas. Il n'en est pas de même du galactose, qui n'est pas signalé dans les plantes, ni dans les produits de dédoublement des substances végétales.

Il convient d'abord de définir chimiquement le galactose du sucre de lait, qui doit servir de type. Il est facile à caractériser par son pouvoir rotatoire spécifique ($+80^\circ,0$), son point de fusion (167°), sa propriété de donner par l'oxydation une grande quantité d'acide mucique et par quelques autres réactions.

Je me suis attaché à rechercher si les substances d'origine végétale, qui donnent de l'acide mucique ([1]) par l'action de l'acide azotique, contiennent ce galactose dans les produits de leur dédoublement, et j'ai examiné à ce point de vue un grand nombre de gommes, de principes mucilagineux plus ou moins définis et les composés pectiques. En même temps j'ai cherché quelle est la diffusion de ces diverses matières dans les végétaux et principalement dans les parties alimentaires, et j'ai déterminé dans

([1]) Dubrunfaut avait entrevu une parenté entre le sucre de lait et la gomme.

quelle proportion ils sont ingérés par les herbivores dans la période de lactation.

Les substances sur lesquelles j'ai opéré ont été isolées et purifiées, puis traitées à 100°, pendant quelques heures, par de l'acide sulfurique très dilué. Des produits de dédoublement on a extrait les matières sucrées et on les a laissées cristalliser.

Je commencerai par l'étude des gommes, dont il existe plusieurs espèces, plus ou moins nettement définies, formant une famille naturelle caractérisée par des fonctions chimiques identiques et des propriétés physiques peu différentes.

La gomme qui peut servir de type et qui a été le mieux étudiée est la gomme arabique, provenant d'arbres de la famille des Légumineuses. Lorsqu'on la saccharifie à chaud, par l'acide sulfurique étendu, elle donne une substance sucrée, cristallisable, ayant de l'analogie avec le glucose et à laquelle on a donné le nom d'*arabinose*.

J'ai comparé l'arabinose de la gomme arabique vraie au galactose du sucre de lait et j'ai constaté que ces deux corps avaient les mêmes caractères physiques et chimiques; par exemple :

	Pouvoir rotatoire.	Point de fusion
Galactose du sucre de lait....	+ 80,0	167°
Arabinose de la gomme......	+ 80,0	167°

Avec les deux on obtient une production abondante d'acide mucique, etc.

Le galactose et l'arabinose sont donc identiques et le nom du dernier, comme ne répondant pas à une conception aussi générale que celui de galactose, doit disparaître de la nomenclature chimique ([1]).

Toutes les autres gommes commerciales d'origines di-

([1]) Killiani avait annoncé cette identité (*Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t XI, p. 2304), mais elle a été niée par Cleasson, *ibid.*, t XIV, p. 1270.

verses, ainsi que celles que j'ai prélevées sur des fruits, sur des troncs d'arbres, ou que j'ai extraites de plantes très diverses, m'ont constamment donné, par leur dédoublement au moyen d'un acide, le galactose proprement dit, identique avec celui du sucre de lait.

Il en a été ainsi pour les matières mucilagineuses diverses, caractérisées par la propriété de se gonfler dans l'eau, sans former de solution proprement dite; elles ont toujours donné naissance, dans les mêmes conditions, à du galactose. J'ai examiné à ce point de vue les mucilages du gui, des fucus, du lichen d'Islande, de la colle du Japon.

Les corps pectiques également, soumis à l'action prolongée des acides étendus, ont produit du galactose. J'ai opéré sur la pectine des carottes, sur celle des poires blettes, préparées et purifiées d'après les procédés indiqués par M. Fremy dans son grand travail sur la maturation des fruits.

Dans tous les cas précités, le galactose a pu être extrait à l'état cristallisé et amené à un état de pureté complète; mais son extraction est quelquefois très difficile; pour plusieurs produits, j'ai dû attendre quelques années avant d'obtenir la cristallisation qui, seule, permettait de le retirer du mélange complexe dans lequel il était engagé.

Ces recherches montrent que les éléments du sucre de lait existent en abondance dans les plantes et que les produits végétaux qui peuvent donner naissance à du galactose sont en très grand nombre.

Après avoir montré que le galactose, identique avec celui du sucre de lait des herbivores, se trouve dans les produits de dédoublement des substances végétales telles que les gommes, les corps pectiques, etc., il me semble utile de faire connaître combien est grande la diffusion de ces diverses substances dans les plantes et principalement dans celles qui entrent dans l'alimentation.

Cette constatation n'est pas difficile; ce qui serait diffi-

cile serait de trouver un organe végétal qui fût entièrement dépourvu de ces substances. En effet, qu'on prenne une partie quelconque de n'importe quelle plante, racine, tige, feuille ou fruit, on y trouvera des corps pectiques, ou des gommes, ou des mucilages, et souvent les trois réunis.

Ces substances peuvent être isolées et déterminées quantitativement. A proprement parler, les deux dernières se confondront dans les dosages, quand elles existeront simultanément; mais, comme leur rôle est le même, au point de vue que nous envisageons, il n'en résulte aucun inconvénient. Les corps pectiques peuvent toujours être ramenés à l'état d'acide pectique et dosés par une méthode que M. Schlœsing a fait connaître; les gommes et les mucilages sont isolés par le sous-acétate de plomb et par l'alcool, qui les précipitent de leurs solutions plus ou moins parfaites dans l'eau. Plusieurs traitements successifs permettent de les obtenir à un état de pureté relative. Leurs caractères spécifiques sont alors faciles à constater; le plus important est la transformation en acide mucique, sous l'influence de l'acide azotique.

Les chimistes qui, anciennement, ont analysé les plantes, emploient souvent les expressions de *corps muqueux, mucilage, matière gommeuse,* et constatent l'abondance de ces substances dans les végétaux; mais leurs déterminations ne se rapportent pas à des corps définis et comprennent, sous ces dénominations vagues, tous ceux qui sont susceptibles d'épaissir l'eau et de lui donner de la viscosité.

Il était donc nécessaire d'effectuer de nouvelles recherches sur la diffusion des substances qui nous occupent ici et sur leur proportion dans les plantes. Je passerai en revue quelques-uns des principaux aliments végétaux consommés par l'homme et par les animaux domestiques. Le grain de blé renferme généralement 0,5 pour 100 de pectose, qu'on retrouve en grande partie dans le son, qui

en contient jusqu'à 2 pour 100. Il y a, en outre, dans le grain, 0,5 à 1 pour 100 de gomme qui reste dans la farine et, par suite, dans le pain. Le grain de seigle contient pour 100 : 0,7 de corps pectiques et 2,3 de gomme. Le grain d'orge : 0,9 de corps pectiques et 2,8 de gomme.

Les graines des légumineuses renferment, les unes principalement des corps pectiques, les autres surtout des gommes. Les haricots blancs, les fèves, les féveroles ont de 2 à 4 pour 100 de corps pectiques, localisés, à l'état de pectate de chaux, dans le testa, qui en contient jusqu'à 20 pour 100. D'autres graines de légumineuses, spécialement celles qui sont oléagineuses, contiennent de grandes quantités de la gomme que j'ai décrite sous le nom de *galactine*. Le testa de ces graines (luzerne, trèfle), en contient 45 pour 100.

Dans les fruits, nous trouvons généralement de la pectose, souvent aussi de notables proportions de gomme : pommes à cidre, pectose 0,8, gomme 0,5 pour 100; prunes, 0,5 de pectose, 1,2 de gomme; raisin, 0,6 de pectose, 0,4 de gomme.

Les racines et les tubercules sont généralement riches en corps pectiques, qui y existent à l'état de pectose ; on y rencontre toujours des gommes : carottes, 1 à 2 de corps pectiques, 0,5 de gomme; betteraves, 0,5 à 1 de corps pectiques, 0,6 de gomme; topinambours, 0,6 et 0,5; pommes de terre, 0,6 et 0,8.

Les légumes verts, et principalement ceux qui sont constitués par des feuilles, contiennent du pectate de chaux : feuilles de choux, 0,6 à 1,2; feuilles de chicorée, 0,5 à 1 d'acide pectique.

En examinant les plantes fourragères, qui sont ordinairement consommées par les animaux de la ferme, nous trouvons dans la luzerne verte 0,8 à 1,3 de corps pectiques, 1 à 2 de gomme; dans le foin des graminées, 1,1 à 4,5 de corps pectiques, 1 à 3 de gomme; dans la paille

de blé, 1 à 2 de corps pectiques, 0,5 de gomme; dans le chaume des légumineuses, 1 à 6 de corps pectiques.

Les boissons fermentées contiennent toujours des gommes; M. Pasteur en a constaté la présence dans le vin; le cidre en contient près de 5^{gr} et la bière jusqu'à 10^{gr} par litre.

Dans les déterminations dont je viens de donner un aperçu, les corps pectiques ont toujours pu être amenés à l'état d'acide pectique, identique dans tous les cas. Mais les gommes ont présenté entre elles des différences notables indiquant des espèces chimiques distinctes. Les unes ont des pouvoirs rotatoires lévogyres (fruits), voisins de celui de la gomme arabique; les autres (légumineuses) dévient fortement à droite. La gomme de la luzerne a un pouvoir rotatoire de $+85°$.

A l'aide des données qui précèdent, on peut calculer quelle est la proportion de principes, pouvant former du galactose, qui sont consommés par une vache laitière donnant une quantité de lait connue :

Dans un de nos essais, une vache consommant 55^{kg} de luzerne verte par vingt-quatre heures a donné 10 litres de lait en moyenne.

Nous trouvons dans la consommation journalière : corps pectiques, 660^{gr}, gommes, 825^{gr}; soit 1485^{gr} de matières pouvant fournir du galactose.

Dans 10 litres de lait nous avons dosé 500^{gr} de sucre de lait, équivalents à 250^{gr} de galactose.

Une vache ne recevant que 15^{kg} de foin y trouve encore en moyenne 750^{gr} de substances galactogènes.

Si nous considérons une ration dans laquelle entrent des racines et ainsi constituée : foin, 8^{kg}; betteraves, 35^{kg}; paille, 3^{kg}, nous y trouvons en moyenne 915^{gr} de corps pectiques et gommeux.

La ration des herbivores contient donc de grandes quantités de substances donnant le galactose par leur dédoublement, et dans tous les cas que nous pouvons envisager,

même alors qu'il s'agit de vaches d'une production laitière exceptionnelle, nous trouvons dans l'aliment donné les éléments tout formés du sucre de lait en quantité au moins égale à ce qui en existe dans le lait. Il n'est cependant pas possible d'établir une balance exacte entre le galactose ingéré sous forme de gommes, corps pectiques, etc., et le galactose retrouvé dans le sucre de lait. En effet, il n'a pas été possible, dans le cours de ces recherches, de déterminer quel est le rendement en galactose des divers corps muqueux. Le dédoublement de ces corps par l'acide sulfurique est le résultat d'une réaction brutale, bien éloignée des transformations subtiles accomplies sous l'influence des agents de la vie animale. Mais, même dans les conditions défavorables de l'action chimique, la quantité de galactose obtenu à l'état cristallisé a atteint souvent le tiers, quelquefois près de la moitié de la matière mise en expérience.

Nous pouvons donc annoncer comme résultats de ces recherches :

1° Que les corps muqueux des plantes, gommes, mucilages, corps pectiques, contiennent dans les produits de leur dédoublement du galactose identique avec celui du sucre de lait.

2° Que ces corps muqueux existent dans les aliments végétaux en quantité telle qu'ils peuvent fournir le galactose qui entre dans la constitution du sucre de lait sécrété par les glandes mammaires des femelles des herbivores.

La suite de ces recherches montrera si le galactose existant dans les plantes à l'état de combinaisons variées est la seule source du galactose du sucre de lait; ou si les animaux en lactation peuvent produire ce sucre à l'aide des matériaux dont la molécule fondamentale est différente, opérant ainsi des transformations et une synthèse que nous sommes plus habitués à rencontrer dans le règne végétal.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME X (6e SÉRIE).

TABLE DES MATIÈRES.

AVRIL 1887.

Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, BOUSSINGAULT,
BERTHELOT, PASTEUR,
FRIEDEL, BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE.

AVRIL 1887. – T. X.

PARIS,

G. MASSON, ÉDITEUR,

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain

(En face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Augustins, 55.

1887

Ce Recueil paraît chaque mois.